JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND **420.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1920.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 420. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel:

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

XI. Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen. Von Arthur Akermann 1

XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren. Von H. Kägi 33

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

v. Auvers, K., Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbindungen 84

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München:

Zur Kenntnis des Anthracens.

VI. Meyer, Kurt H., und Albert Sander, Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone 113

VII. Meyer, Kurt H., und Hans Schlösser, Die Alkylierung des Anthranols 126

VIII. Meyer, Kurt H., Über das Methylenanthrachinon 134

Mitteilung aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich:

Bamberger, Eugen, Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen, sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide 137

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München:

Manchot, W., Die Quecksilberderivate des Äthylens. Nach Versuchen von Arthur Klüg 170

Mitteilung aus dem chemischen Institut der landwirtschaftlichen Hochschule Berlin:

Meisenheimer, Jakob, Über Chinuclidine . . . 190

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden:

Müller, Erich, Die Dehydroxydation der Aldehyde. Mechanismus ihrer Oxydation 241

Aus dem Organischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm:

Hammarsten, Harald, Quantitative Versuche über Cannizzaros Reaktion bei der Kondensation des Acetaldehyds mit wäßrigen Alkalien 262

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena:

Wolf†, Ludwig, und Ernst Tielepape, Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat 275

Sachregister 285

Formelregister 295

Autorenregister 322

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

420. Band.

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XI. Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen;

von *Arthur Akermann.*[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

(Eingelaufen am 9. April 1919.)

H. Rupe[2]) zeigte in der 8. Abhandlung, daß in homologen Reihen die „charakteristische Wellenlänge" annähernd konstant bleibt. Es scheint diese somit lediglich vom Bau und von den Veränderungen des asymmetrischen Komplexes abhängig zu sein. Bedingen neu eintretende Gruppen keinen starken Unterschied, so nennen wir das Verhalten des aktiven Körpers in bezug auf die Dispersion normal. Wird die charakteristische Wellenlänge durch Einfügen einer Gruppe oder durch

[1]) Der mathematisch-physikalische Teil dieser XI. Abhandlung ist vollkommen das geistige Eigentum von Herrn A. Akermann. H.R.

[2]) H. Rupe, Abhandlungen I—X. Diese Annalen **327**, 157 bis 200 (1903); **368**, 311—369 (1909); **395**, 87—135, 136—148 (1913); **398**, 372—378 (1913); **402**, 149—186 (1917); **409**, 327—357 (1915); **414**, 99—125 (1917); X. Trans. of Faraday Soc. Vol. X Part. 1. July 1914.

Digitized by Google

Änderung der Bindungsverhältnisse um mehr wie 10 bis 15 $\mu\mu$ verschoben, so vermuten wir relativ oder total anomale Dispersion.

Anomale Dispersionserscheinungen können auf Grund erwähnter Untersuchungen zurückgeführt werden auf Häufung negativer Gruppen, ferner auf störende Einflüsse mehrfacher Bindungen, wobei die Nachbarschaft bestimmter Gruppen von wesentlichem Einfluß ist.

Die aus mehreren Gliedern einer homologen Reihe ermittelte charakteristische Wellenlänge gestattet, normale Verhältnisse vorausgesetzt, den Verlauf der Dispersion für sämtliche Glieder dieser Reihe festzulegen.

Die soeben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten sind abgeleitet[1]) worden aus dem Verhalten von

8 Methylencampherderivaten
3 Derivaten des Citronellals und
7 Derivaten des Menthols.

In den letzten Jahren erfuhr das Beobachtungsmaterial eine große Bereicherung[2]), und es gelang in vielen Fällen gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie nachzuweisen. In andern Fällen jedoch zeigten sich auffallende Abweichungen, über deren Ursachen wir noch ganz im Unklaren blieben. Diese Unebenheiten, sowie das Bestreben, auch den Einfluß der neu hinzugefügten Gruppen auf das Drehungsvermögen des asymmetrischen Komplexes genauer zu studieren, veranlaßten uns, ein auf alle normal dispergierenden Körper passendes Dispersionsgesetz zu suchen. Ein solches Gesetz müßte, um zweckdienlich zu sein, neben der veränderlichen Wellenlänge und der Ablenkung, eine oder mehrere für jeden einzelnen und nur diesem Körper eigene Konstanten enthalten.

---

[1]) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 570—596 (1916).

[2]) H. Rupe und seine Mitarbeiter, diese Annalen **414**, 111 bis 125, 99—111 (1914); S. Wild, Diss. Basel; L. Silberstrom, Diss. Basel; M. Werder, Diss. Basel; K. Kloppenburg, Diss. Basel; P. Läuger, Diss. Basel; A. Akermann, Diss. Basel.

Digitized by Google

Die Vermutung lag nahe, die so gewonnenen Konstanten könnten als Unterlage dienen zur Beurteilung wichtiger Fragen, wie z. B. Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Entfernung, Größe, Bindungsart, Sättigung, Konstitution usw. der angegliederten Gruppe, eventuell auch von Veränderungen des asymmetrischen Komplexes.

Das nächstliegende war, zu sehen, ob sich aus bestehenden wahrscheinlichen Hypothesen oder Beobachtungen ein sowohl in der Form wie in der Anwendung einfaches Näherungsverfahren finden läßt.

Wir dachten zunächst daran, die Drudesche Dispersionsformel[1])

$$\delta = \Sigma \frac{K_n}{\lambda^2 - \lambda_h^2}$$

zu benützen, obschon diese eigentlich nur da angewandt werden sollte, wo die λ_h aus von der Rotationsdispersion unabhängigen Messungen bestimmt werden können. Ferner blieb die Frage noch offen, wie viele Glieder nötig sind, um die Dispersion so wiederzugeben, daß die durch die Annäherung bedingten Abweichungen von derselben Größenordnung sind wie die mittleren Meßfehler.

Wie Drude zeigt, kommt man für Quarz mit einer zweigliedrigen Formel aus

$$\delta = \frac{K_o}{\lambda_n^2 - \lambda_o^2} + \frac{K'}{\lambda_n^2},$$

weil die Glieder mit den Aktivitätskoeffizienten K_1, K_2 usw. Null sind. Versuchen wir die für Quarz abgeleitete Formel für die Wiedergabe der Rotationsdispersion organischer optisch aktiver Körper zu benutzen, so fehlen uns die Eigenperioden (λ_o^2) der einzelnen Körper oder Körperklassen. Die zur Berechnung derselben erforderlichen Messungen liegen nicht vor und würden in absehbarer Zeit auch nur für den kleinsten Teil der im hiesigen Institut untersuchten Körper erhältlich sein. Wollen wir somit den einmal

[1]) Drude, Lehrbuch der Optik 1900 S. 380—381.

Digitized by Google

eingeschlagenen Weg fortsetzen, so müssen wir die Dispersionsformel als Gleichung mit 3 Unbekannten betrachten und aus mindestens 3 Messungen mit verschiedenen Wellen die fehlenden Werte ermitteln. Wir verlassen dadurch die Drudesche Formel, denn wir können nicht darüber entscheiden, ob die so ermittelten Werte für λ_o^2 tatsächlich den von Drude geforderten Eigenschwingungen entsprechen.

Die Rechnung, die an über 50 Dispersionskurven durchgeführt wurde, ergab, daß bei passender Wahl von λ_o^2 und K_o alle K' Null sind oder ihrem absoluten Betrage nach so klein werden, daß beim Weglassen der Glieder mit K' die durch die Meßfehler gegebenen Grenzen nur in einem einzigen Fall[1]) überschritten wurden. Wir zogen daraus den Schluß, daß sich im Bereich des sichtbaren Spektrums die normale Rotationsdispersion organischer Körper ausdrücken läßt durch die Formel

$$\alpha_n = \frac{K_o}{\lambda_n^2 - \lambda_o^2} .$$

Zu genau derselben Formel gelangten schon früher Th. M. Lowry und T. W. Dickson. Sie fanden, daß für die Wiedergabe der Rotationsdispersion einer großen Zahl von optisch aktiv organischen Körpern das erste Glied der Drudeschen Formel genügt.[2])

Für komplexe Rotationsdispersionen zieht Lowry die mehrgliedrige Formel vor.

Die folgenden Überlegungen zeigen, wie man unabhängig von bestehenden Formeln zu demselben Dispersionsgesetz gelangen kann. Schon Biot bewies in seinen klassischen Untersuchungen, daß bei normaler Rotationsdispersion die Drehung der Polarisationsebene mit zunehmender Wellenlänge stetig abnimmt. Wie wir später noch sehen werden, gilt der Satz nur innerhalb

[1]) Vgl. Phenylmethylencampher.

[2]) Lowry und Dickson, Trans. Faraday Society **1914**, X. 94. Journ. chem. Soc. **107**, 1173 (1915).

Digitized by Google

eines bestimmten Gebietes, das wir vorderhand so abgrenzen, daß wir sagen: Ist die Ablenkung des polarisierten Lichtes innerhalb unseres Meßbereiches (sichtbares Spektrum) eine gleichförmige stetige Funktion der Wellenlänge, so nennen wir die Rotationsdispersion normal.

Zur graphischen Darstellung der Dispersionskurven stehen uns zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung, und es sind denn auch bereits verschiedene Wege[1]) vorgeschlagen worden.

Wir wählten aus einer Reihe von Versuchen folgende Methode (vgl. Fig. 1, 2).

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem trägt man als Abszissen die Quadrate der Wellenlängen ab. Die Ordinaten sind gegeben durch die spezifischen Drehungen.

Man erhält dabei Kurven die in ihrem Aussehen stark Kegelschnitten gleichen, und wir versuchten denn auch die Dispersionskurven mit quadratischen Funktionen von bekannter Form zu vergleichen. Kreise und Ellipsen fielen dabei außer Betracht; Parabeln schienen, weil sie für jede Wellenlänge zwei verschiedene Ablenkungswinkel erfordern, weniger gut geeignet wie Hyperbeln.

Halten wir an der Hyperbelform fest, so haben wir einzig Lage und Richtung der Asymptoten in bezug auf unser Koordinatensystem festzulegen.

Wir machen die Annahme:

1. Die Asymptoten bilden miteinander einen rechten Winkel und seien parallel zu den Koordinatenachsen.
2. Da uns Messungen mit sehr großen Wellen fehlen, nehmen wir an, die spezifischen Drehungen sämtlicher normal dispergierender organischer Körper

[1]) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 570—596 (1916); Th. M. Lowry und Dickson, Journal of chemical Society 107, 1173 (1915); Landolt, a. a. O.; Hartmann, Publ. d. Astrophys. Obs. zu Potsdam Nr. 42 (1898).

Digitized by Google

nähern sich mit wachsender Wellenlänge stetig dem Grenzwert Null.

Als unabhängige Variabeln bleiben übrig die Quadrate der Wellenlängen (λ_n^2) und die spezifischen Drehungen

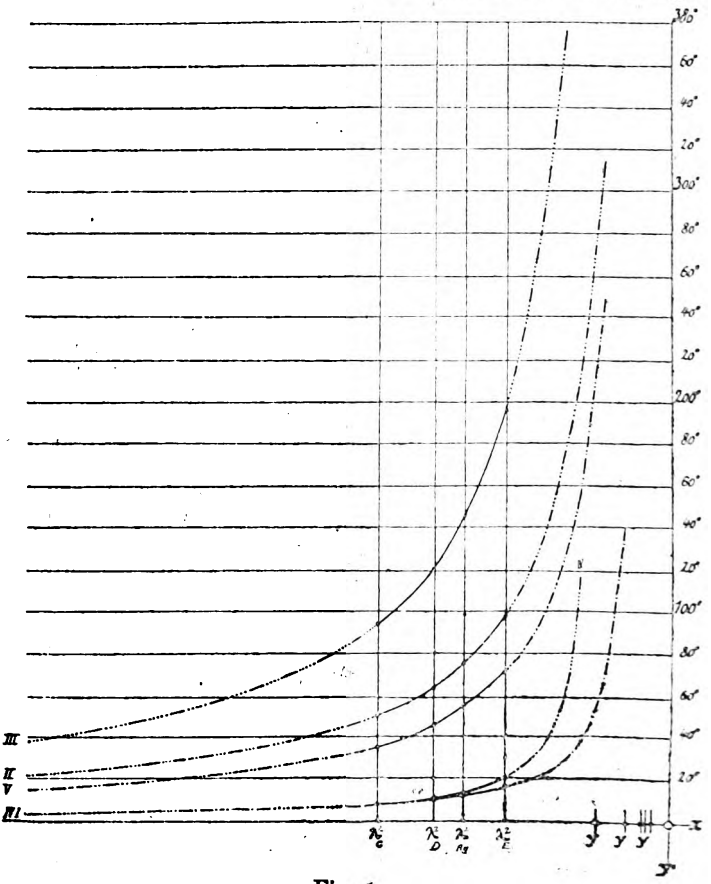


Fig. 1.

($[\alpha]_\lambda^{20}$); als abhängige die Werte a und A, die zur Charakteristik der einzelnen Körper dienen.

Von der Hyperbelformel

(1) $$y^2 = x^2 - a^2$$

ausgehend, gelangen wir durch Transformation des Koordinatensystems zu einer Annäherung an das Dispersions-

Digitized by Google

gesetz. Das Koordinatensystem x y wird um einen Winkel α ($\pm 45^0$) gedreht und hernach in Richtung der x-Achse um den Betrag $\pm A$ verschoben. Durch Einsetzen der Transformationsgleichungen

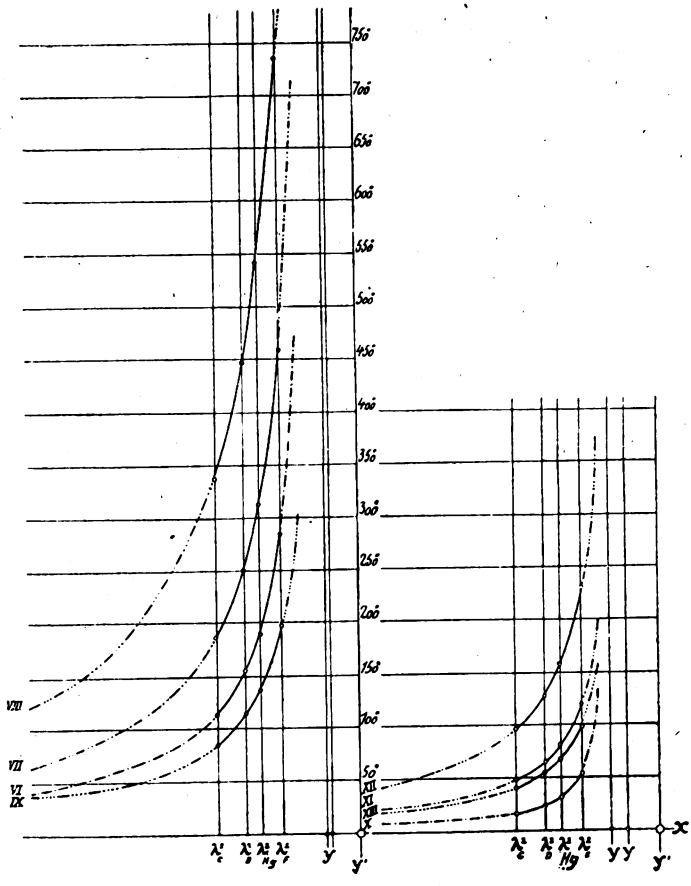


Fig. 2.

für d-Form

$$x_1 = \frac{x-A}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}$$

(2)

$$y_1 = -\frac{x-A}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}$$

bzw.

für l-Form

$$x_1 = \frac{x-A}{\sqrt{2}} - \frac{y}{\sqrt{2}}$$

$$y_1 = \frac{x-A}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}}$$

Digitized by Google

erhalten wir, als endgültige Form einer Annäherung an das Dispersionsgesetz, den Ausdruck

$$(3) \qquad y = \pm \frac{a^2}{2(x-A)} \quad \begin{pmatrix} + \text{ d-Form} \\ - \text{ l- } \text{„} \end{pmatrix}$$

wobei $y = [\alpha]^{20}_{\lambda}$; $x = \lambda_n^2$; $A = \lambda_o^2$; und $\frac{a^2}{2} = K_o$.

In Gleichung 1 bedeutet a den Abstand des Scheitelpunktes der Hyperbel vom Koordinatenanfangspunkt, a ist von der benutzten Wellenlänge unabhängig und kann somit zur Charakterisierung des Körpers herangezogen werden. λ_o^2 ist wie a eine jedem Körper eigene Konstante. Die Anwendungsmöglichkeit der obigen Formel wurde an polarimetrisch bestimmten Rotationsdispersionen von über 170 optisch aktiven Campher-, Menthol-, Myrtenol- und Citronellalderivaten geprüft.[1]) Zur Berechnung[2]) von λ_o^2 und K_o dienten die aus (3) abgeleiteten Formeln:

$$(4) \qquad \lambda_o^2 = \frac{\lambda_{Hg}^2 [\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \{\lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D\}}{[\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F - \{[\alpha]_C + [\alpha]_D\}}$$

$$(5) \qquad K_o = {}^1/_4 \{\lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D + \lambda_{Hg}^2 [\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \lambda_o^2 ([\alpha]_C + [\alpha]_D + [\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F)\} = \operatorname{ctg} \varphi.$$

Die in der Tabelle angeführten Werte der spezifischen Drehungen wurden z. T. den früher erwähnten Abhandlungen entnommen. Sie sind Mittelwerte aus einer Anzahl (in der Regel 4—12) Beobachtungen. Die mittleren Meßfehler schwanken mit der benutzten Wellenlänge. Im allgemeinen sind die mittleren Fehler für die Messungen mit grünem und gelben Licht kleiner als diejenigen, welche sich ergeben bei Messungen mit blauem und rotem

[1]) Vgl. den Auszug aus der tabellarischen Zusammenstellung.

[2]) Die Gleichungen 4 und 5 wurden deshalb in der angegebenen Form angewandt, weil uns für die Mehrzahl der Fälle die mittleren Fehler nicht genau bekannt sind, und diese Art der Berechnung viel ökonomischer ist als eine doch nicht zuverlässige Belastung der einzelnen Meßergebnisse mit nur genäherten Gewichten. Für die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen werden wir ungeachtet der vermehrten Rechenarbeit das genauere Verfahren einschlagen.

Digitized by Google

Licht. Die Abweichungen sind für verschiedene Körper auch verschieden groß. Wo uns die ausführlichen Protokolle der polarimetrischen Messungen zur Verfügung standen, haben wir aus den mittleren Abweichungen der einzelnen Bestimmungen zunächst für jede der 4 Wellenlängen ein allgemeines Mittel und aus diesen wiederum nach der Methode der kleinsten Quadrate den mittleren Meßfehler einzelner Körperklassen berechnet.

Mittlere Meßfehler in Promille ausgedrückt.

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{Hg}$	$[\alpha]_F$
Methylcampher	6,5	3,6	—	2,6
Methylencampher	2,2	0,4	0,3	0,5
Camphylcarbinol (B)	9,0	4,2	4,1	8,5
Acetylester des Camphylcarbinols .	0,5	0,3	0,4	0,3
Dicamphyläthan[1])	6,8	2,7	3,1	5,2
Benzalcampher (Gr)	0,8	0,9	0,7	0,8

Die so erhaltenen Meßfehler betragen für

Methylencampherderivate rund 5 Promille und für
Methylcampherderivate „ 6 „

Ein Vergleich der mittleren Meßfehler mit den durch die Mängel der Dispersionsformel bedingten mittleren Abweichungen (in der Tabelle unter der Rubrik $A_{(M)}$) zeigt, daß unser Dispersionsgesetz in allen Teilen den Eingangs erwähnten Forderungen entspricht.

Die Abweichungen betragen im Mittel für

Methylencampherderivate 5,8 Promille
Methylcampherderivate 6,9 „ .

Aus der Tabelle ersehen wir zugleich, daß sowohl die Dispersion der flüssigen in Substanz geprüften Körper, wie auch die von Lösungen der gleichen Gesetzmäßigkeit unterworfen ist.

Wir gelangen zur Annahme, daß, wenn ein Körper in Substanz normale Dispersion zeigt, derselbe Körper,

[1]) Helv. chim. acta II, 232 (1919).

Digitized by Google

in indifferenten Mitteln gelöst, in der Regel ebenfalls normal dispergiert und umgekehrt.

Dieser Satz gilt zunächst nur für flüssige optisch aktive Körper, wird aber voraussichtlich auch auf solche feste Körper angewandt werden können, die in bezug auf Krystallform *keine* Asymmetrie aufweisen.

Geltungsbereich.

Um einige Anhaltspunkte zur Beurteilung des Geltungsbereiches unseres Dispersionsgesetzes zu erhalten, versuchten wir dieses auch auf die Dispersion des Quarzes anzuwenden, weil dort Messungen vorliegen über Gebiete, die sich weit in den ultraroten und ultravioletten Teil des Spektrums erstrecken.

Wir benutzten zur Bestimmung der Konstanten für Quarz eine planparallele Quarzplatte[1]). Die Ablenkung der Polarisationsebene beträgt für die von uns benutzten Wellen:

	bezogen auf 1 mm Plattendicke.	
$\alpha_C = 656{,}3\ \mu\mu$	8,202°	17,335°
$\alpha_D = 589{,}3$ „	10,274°	21,714°
$\alpha_{Hg} = 546{,}3$ „	12,055°	25,418°
$\alpha_F = 486{,}1$ „	15,466°	32,688°

Aus diesen 4 Messungen leiten wir die Konstanten λ_o^2 und K_o ab zu

$$\lambda_o^2 = 0{,}01677 \text{ und } K_o = 7{,}1764\,.$$

Wir haben nach der Formel

$$\alpha_n = \frac{7{,}1764}{\lambda_n^2 - 0{,}01677}$$

die Dispersion für folgende Wellen berechnet.

---

[1]) Diese Quarzplatte dient zur zeitweiligen Kontrolle unseres Schmidt-Haenschschen Polarisationsapparates. Sie wurde von Schmidt & Haensch bezogen; ihr Koeffizient beträgt 2,1135 (Mittelwert).

Digitized by Google

λ in μ	δ beob.	δ ber.[1])	α_λ ber.[2])
2,140	1,60°	1,57°	1,57°
1,770	2,28°	2,29°	2,30°
1,450	3,43°	3,43°	3,44°
1,080	6,18°	6,23°	6,24°
0,67082	16,54°	16,56°	16,54°
0,65631	17,31°	17,33°	17,33°
0,58932	21,72°	21,70°	21,71°
0,57905	22,55°	22,53°	22,53°
0,57695	22,72°	22,70°	22,70°
0,54610	25,53°	25,51°	25,50°
0,50861	29,72°	29,67°	29,67°
0,49164	31,97°	31,92°	31,91°
0,48001	33,67°	33,60°	33,59°
0,43586	41,55°	41,46°	41,43°
0,40468	48,93°	48,85°	48,85°
0,34406	70,59°	70,61°	70,62°

Die tabellarische Zusammenstellung[3]) ergibt recht günstige Werte, trotzdem wir zur Berechnung der Konstanten von nur 4 innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Bereiches liegenden Messungen ausgegangen sind. Für Wellen, die kürzer sind als ein Drittel μ, werden die Abweichungen größer. Wir glauben aber dennoch, daß unsere Dispersionsformel auch außerhalb des von uns in der Regel benutzten Gebietes (sichtbares Spektrum) angewandt werden darf. Auf jeden Fall wird sie sicher überall dort genügen, wo es sich darum handelt, ein ungefähres Bild vom weiteren Verlauf der Dispersionskurve zu erhalten.

Graphisches Verfahren.

Schreiben wir die Dispersionsformel 1 in der Form

$$K_o = [\alpha]_{\lambda n}(\lambda_n^2 - \lambda_o^2) = \operatorname{ctg}\varphi,$$

so definieren wir K_o als Winkelfunktion. Da K_o von der

[1]) Berechnet nach der Drudeschen Formel.

[2]) Mit den aus Messungen mit 4 Wellen bestimmten Werte.

[3]) Die drei ersten Kolonnen sind Drudes Lehrbuch der Optik entnommen, a. a. O.

Digitized by Google

Wellenlänge unabhängig ist, so müssen wir beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]_n}$ auf λ_n^2 eine Gerade erhalten.[1]) Die Gerade g bildet mit der x-Achse einen Winkel φ, ($K_o = \mathrm{ctg}\varphi$) und schneidet die Abszissenachse in einem Punkte P_o. Der Abstand des Punktes P_o vom Koordinatenanfangspunkt entspricht λ_o^2. Bei passender Wahl des Maßstabes ($1\,\mu = 10\,\mathrm{cm}$) und sorgfältigem Zeichnen ist eine Abschätzung von λ_o^2 auf $\mu\mu$ bald mit Sicherheit zu erreichen. Man erzielt somit eine in den meisten Fällen genügende Genauigkeit. Auch K_o wird in vielen Fällen durch das Verhältnis der Ankathete zur Gegenkathete bestimmt werden können.

Bei engem Meßbereich werden naturgemäß die ermittelten Konstanten weniger genau sein. Zur Verkleinerung der mittleren Fehler wird es wünschenswert sein, die Messungen mit einer möglichst großen Zahl verschiedener Wellen durchzuführen.

Die Einfachheit der Darstellung hat ferner noch den Vorteil einer zuverlässigen und in bezug auf Rechenarbeit sehr ökonomischen Interpolationsmöglichkeit. Einen Nachteil erblicken wir darin, daß eine Ausgleichung, wie sie die rechnerische Bestimmung erlaubt, bei Anwendung der graphischen Methode nicht mehr möglich ist.

In Fällen, wo es nicht auf große Ganauigkeit ankommt und nur rohe Näherungswerte verlangt werden, wird das graphische Verfahren trotz seiner Mängel wegen der Ökonomie an Zeit und Rechnung entschieden bevorzugt werden. Will man die Dispersionskurve aufzeichnen, so werden auf beliebig gewählte Parallelen zur x-Achse die reziproken Werte der durch die Gerade g und die x-Achse begrenzten Strecken abgetragen. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

Die Gerade g wurde nicht mitgezeichnet, da deren Neigung gegen die x-Achse aus der Tabelle entnommen

[1]) Vgl. auch Lowry und Dickson, Journ. chem. Soc. 107, 1173 (1915).

Digitized by Google

werden kann. Die Unterschiede in der Winkelgröße sind zudem so klein, daß bei einer graphischen Darstellung in kleinem Maßstab die Wiedergabe mehr stören wie nützen würde. Dafür sind die Achsenverhältnisse in den Figuren gleich gewählt worden, die Kurven sind somit direkt vergleichbar.

Es stellen dar:

Kurve I den Verlauf der Rotationsdispersion von Dimethylnonadien (S) (Citronellalderivat).
„ II—IV entstammen der Mentholreihe.
„ II Äthylacetessigsäurementhylester[1]) (S) (aliphatisch)[2]).
„ III Benzylacetessigsäurementhylester[1]) (B).
„ IV Benzalacetessigsäurementhylester[1]) (B) (dem Phenyl benachbarte Doppelbindung).
„ V gibt ein allgemeines Bild für die Myrtenolderivate.
„ VI—X sind der Methylencampherreihe entnommen und geben ein gutes Bild der durch Angliedern verschiedener Gruppen bedingten Änderungen.
„ VI Methylencampher (B).
„ VII Dicamphyläthandien (B).
„ VIII Phenylmethylencampher (B).
„ IX Phenylpropylmethylencampher (B).

Man beachte den großen Einfluß der Phenylgruppe.

X—XIII weisen darauf hin, daß in der Methylcampherreihe ähnliche Erscheinungen zu erwarten sind, wie sie die Methylencampherderivate zeigen.

Kurve X Methylcampher (B).
„ XI Camphylcarbinol (S) (aus der $CaCl_2$-Verbindung gereinigt).
„ XII Benzylcampher (S).
„ XIII Phenylpropylcampher (B).

[1]) Aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit.

[2]) Die eingeklammerten Buchstaben (S) (B) geben an, ob die betreffenden Körper in Substanz oder in Benzollösung polarisiert wurden.

Digitized by Google

Normale und anomale Rotationsdispersion.

a) *Die charakteristische Wellenlänge.*

Für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Drehungsvermögen und Konstitution organischer Verbindungen ist es von Wichtigkeit zu wissen, wann ein Körper normale oder anomale Rotationsdispersion zeigt, und wenn eine Anomalie vorliegt, zu erfahren, ob wir es mit relativ oder total anomaler Dispersion zu tun haben. In einer früheren Abhandlung versuchte H. Rupe die Begriffe durch die Verschiebung der charakteristischen Wellenlänge (λ_a) genauer zu präzisieren. Es zeigte sich jedoch später, daß ein Körper oft auch dann noch normal dispergiert, wenn seine charakteristische Wellenlänge um 30—40 $\mu\mu$ verschoben ist. Es scheint das in Widerspruch zu stehen mit der früheren Definition, und wir sehen uns veranlaßt, auf diesen Punkt zurück zu kommen.

Die von Hagenbach[1]) aufgestellte Formel zur Berechnung von λ_a

$$(6)\quad \lambda_a = \sqrt{\frac{1}{\nu_a^2}};\quad \nu_a^2 = (\nu_C^2 - \nu_D^2)\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_{Hg}}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + \nu_{Hg}^2$$

dient zur zahlenmäßigen Angabe der Krümmung und der Steigerung der Dispersionskurve zwischen λ_C und λ_F. ν_C^2, ν_D^2 und ν_{Hg}^2 sind Konstanten, wenn immer die gleichen Wellen λ_C, λ_D und λ_{Hg} zur Polarisation benützt werden. Wir berechnen die charakteristische Wellenlänge unserer Körper nach der aus 6 abgeleiteten Formel

$$(7)\qquad \nu_a^2 = 3{,}3507 - 0{,}5579\,\frac{[\alpha]_C + [\alpha]_{Hg} - [\alpha]_F}{[\alpha]_D - [\alpha]_C}.$$

Soll die charakteristische Wellenlänge konstant sein, so muß auch ν_a^2 und damit der Wert des Bruches $\frac{[\alpha]_C + [\alpha]_{Hg} - [\alpha]_F}{[\alpha]_D - [\alpha]_C}$ unverändert bleiben.

Besitzen zwei Körper N und M für eine bestimmte Lichtart (beispielsweise die c-Linie) das gleiche Drehungs-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 89 582 (1916).

Digitized by Google

vermögen[1]) und zeigt der Körper M für blaues Licht ein größeres Ablenkungsvermögen, so wird normale Rotationsdispersion vorausgesetzt

$$[\alpha]_C(M) = [\alpha]_C(N) \qquad [\alpha]_{Hg}(M) > [\alpha]_{Hg}(N)$$
$$[\alpha]_D(M) > [\alpha]_D(N) \qquad [\alpha]_F(M) > [\alpha]_F(N).$$

Rechnen wir die Werte des Bruches $\frac{[\alpha]_C + [\alpha]_{Hg} - [\alpha]_F}{[\alpha]_D - [\alpha]_C}$ für die Körper N und M aus, so wird für M der Zähler kleiner und der Nenner größer sein als die entsprechenden Werte für den Körper N; ν_a^2 von M wird größer und die charakteristische Wellenlänge für den Körper M muß kleiner werden. Mit anderen Worten: Je steiler die Kurve innerhalb des Meßbereiches ansteigt, desto kleiner die charakteristische Wellenlänge. In einigen Fällen stimmen die Meßergebnisse mit dieser Überlegung überein; in vielen Fällen beobachten wir das Gegenteil.[2]) Nachdem wir eine einfache Dispersionsformel gefunden hatten, die sich mit genügender Genauigkeit der experimentell bestimmten Dispersion nähert und die zugleich gestattet den Verlauf der Dispersionskurven auch außerhalb unseres Meßbereiches wiederzugeben, sahen wir bald, worauf die Unstimmigkeiten bei der Beurteilung von λ_a zurückzuführen sind. Im ersten Teil dieser Abhandlung wurde gezeigt, daß die Dispersionskurven bis weit in den ultravioletten Teil als Hyperbeln mit rechtwinkligen Asymptoten aufgefaßt werden können. Die eine Asymptote, auf welcher wir die Quadrate der Wellenlängen auftragen, fällt mit der x-Achse zusammen. Die dazu senkrechte Asymptote muß je nach der Krümmung der Kurven in Richtung der x-Achse verschoben werden.

Ist wie in unserem Fall der Winkel, den die Asymptoten miteinander bilden, konstant, so wird der Verlauf

---

[1]) Solchen Fällen begegnen wir hier und da, vgl. die tabellarische Zusammenstellung.

[2]) Vgl. die Mentholderivate, diese Annalen **409**, 341 (1915); Myrtenolderivate, diese Annalen **409**, 345 (1915).

Digitized by Google

der Hyperbel eindeutig bestimmt durch den Parameter. (Wir wählten als Krümmungsmaß den Abstand des Scheitelpunktes der Hyperbel vom Schnittpunkt der Asymptoten entsprechend $\frac{p}{2}$ in der Tabelle unter a_m angeführt.) Die Verschiebung der Hyperbel im Koordinatensystem wird gemessen durch λ_o^2, den Abstand des Schnittpunktes der zur y-Achse parallelen Asymptote mit der x-Achse vom Koordinatenanfangspunkt. Die Werte von λ_o^2 schwanken nicht nur von Körperklasse zu Körperklasse, sondern auch innerhalb homologer Reihen zeigen sich große Schwankungen.

Werden nun die Dispersionskurven zweier Körper N und M wiedergegeben durch Hyperbeln mit gleichem Parameter, also durch Hyperbeln von gleicher Krümmung, sind aber die beiden λ_o^2 ungleich, so werden wir, wenn wir das Steigungsmaß eines Kurvenstückes bestimmen, das abgegrenzt ist durch λ_C^2 und λ_F^2, in beiden Fällen verschiedene λ_a erhalten, und zwar wird bei größerem λ_o^2 das Kurvenstück $\lambda_C^2 - \lambda_F^2$ steiler sein, d. h. λ_a wird mit wachsendem λ_o^2 kleiner werden.

Können nun zwei Dispersionskurven durch eine und dieselbe Hyperbel wiedergegeben werden, und bezeichnen wir die erste Dispersionskurve als normal, so müssen wir auch die zweite als normal betrachten. Besitzen die zwei Hyperbeln ungleiche λ_o^2, so werden dementsprechend die zugehörigen λ_a verschieden sein, und zwar deshalb, weil die Hyperbeln (ihre Rotationsdispersionskurve) in jedem Fall verschoben, also immer ein anderes Teilstück der Kurve gemessen wurde. Verschiebung der Hyperbel nach rechts ($\lambda_o^2 <$ werdend) gibt eine flachere Kurve im Meßbereich, also größeres λ_a, Verschiebung nach links führt den steileren Ast in den polarimetrischen Meßbereich, deshalb kleineres λ_a.

Zwei Körper mit verschiedener charakteristischer Wellenlänge können, auch wenn sie derselben Reihe angehören, durchaus normale Rotationsdispersion zeigen, d. h. beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ auf λ_n^2 erhält man gerade Linien.

Digitized by Google

Besitzt aber ein Körper innerhalb des Meßbereiches eine anomale Dispersion, so wird auch die charakteristische Wellenlänge verschieden sein vom Mittel der betreffenden Körperklasse. *Für anomale Dispersionserscheinungen sind starke Verschiebungen der charakteristischen Wellenlänge notwendig, aber nicht hinreichend.*

b) *Ermittelung der mittleren Fehler.*

Bei der Bestimmung der Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes wird im hiesigen Institut von zwei Beobachtern für jede benutzte Wellenlänge eine Reihe von Ablesungen gemacht. Der Polarisationsapparat entstammt der Firma Schmidt & Haensch. Die Kreisteilung ist beinahe frei von systematischen Fehlern und die Noniusablesungen gestatten die Ermittelung der Ablenkungswinkel auf $^1/_{100}$ Grad. Um Teilungsfehler nach Möglichkeit zu vermeiden, werden alle Ablesungen doppelseitig durchgeführt. Die 3 Teile des Gesichtsfeldes werden für jede Ablesung erneut auf gleiche Helligkeit eingestellt. Das Licht einer Nernstlampe wird durch ein Geradsichtprisma zerlegt und aus dem Spektrum mittelst verschiebbarer Spalte bestimmte Wellensorten herausgeblendet. Die Fixierung des verwendeten Lichtes geschieht auf $\pm$ 0,05 $\mu\mu$. Von den Winkelbestimmungen (in der Regel 4—12) nehmen wir das arithmetische Mittel, das nach Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen (Verschiebung des Nullpunktes der Skala, Teilungsfehler, Fehler die bedingt sind durch Optik und den Bau unseres Instrumentes) als Grundlage dient zur Berechnung der spezifischen und molekularen Drehung. Sämtliche Ablesungen werden genau protokolliert und für jede der 4 Lichtsorten $\lambda_C = 656{,}3\ \mu\mu$; $\lambda_D = 589{,}3\ \mu\mu$; $\lambda_{Hg} = 543{,}3\ \mu\mu$ und $\lambda_F = 486{,}1\ \mu\mu$, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt:

1. die mittlern Meßfehler,
2. die Gewichte, mit welchen bei der Berechnung von K_m und λ_0^2 die einzelnen Messungen belastet werden.

Digitized by Google

Die mittlern Meßfehler schwanken von Körper zu Körper und von Lichtsorte zu Lichtsorte.

Im allgemeinen sind Polarisationen in Substanz (vorausgesetzt, daß das Material vollkommen farblos ist) etwas zuverlässiger als die Messungen in Lösung, weil die Ablenkungswinkel für purum in den meisten Fällen den zehnfachen Betrag erreichen. In der Regel sind ferner die Messungen mit gelbem und grünem Licht zuverlässiger wie die von rotem und blauem. Aus den mittleren Fehlern für jede Lichtsorte werden zunächst die Meßfehler der einzelnen Körper und aus diesen wiederum wird das allgemeine Mittel für ganze Körperklassen bestimmt. Letzteres beträgt für die

Methylcampherreihe . . .	5	Promille
Methylencampherreihe . .	6	„
Tetramethylcyclopentanreihe	5	„ [1])

c) *Berechnung der die Hyperbel eindeutig bestimmenden Werte K_o bezw. K_m und λ_o^2.*

Sind die mittleren Meßfehler für die verschiedenen Wellenlängen nahezu gleich, (vgl. S. 26, Benzylcampher), so genügen zur Berechnung von K_o und λ_o^2 die auf S. 8 unter 4 und 5 gegebenen Formeln. Weichen die Meßfehler stark voneinander ab, so belastet man zweckmäßig die Meßergebnisse mit den ihnen zukommenden Gewichten; doch wird sich im allgemeinen diese Arbeit nur lohnen, wenn es sich darum handelt zu entscheiden, ob die Rotationsdispersion normal, relativ oder total anomal ist.

Bezeichnen wir durch p mit dem Indices C, D, Hg und F die Gewichte, mit welchen wir die Meßergebnisse für die Wellen λ_C usw. belasten müssen, und berücksichtigen wir, daß in der Regel die Messungen mit grünem Licht die zuverlässigsten sind, so erhalten wir folgende Formeln:

---

[1]) Noch unveröffentlichte Arbeit.

Digitized by Google

(8)

$$\frac{2}{o} = \frac{p_C \alpha_C \lambda_C^2 + p_D \alpha_D \lambda_D^2 - \{\alpha_{Hg} \lambda_{Hg}^2 (2 p_{Hg} + p_F) - (p_C + p_D) + p_F \alpha_F \lambda_F^2\}}{p_C \alpha_C + p_D \alpha_D - \{\alpha_{Hg} (p_F - p_D - p_C) + p_F \alpha_F\}} \quad \text{und}$$

(9)

$$\frac{}{o} = \frac{p_C \alpha_C \lambda_C^2 + p_D \alpha_D \lambda_D^2 + p_{Hg} \alpha_{Hg} \lambda_{Hg}^2 + p_F \alpha_F \lambda_F^2 - \lambda_o^2 \{p_C \alpha_C + p_D \alpha_D + p_{Hg} \alpha_{Hg} + p_F \alpha_F\}}{p_C + p_D + p_{Hg} + p_F} = \text{ctg}\varphi.$$

Setzen wir die Konstanten K_o und λ_o^2 in die Formel

$$\alpha_n = \frac{K_o}{\lambda_n^2 - \lambda_o^2}$$

ein und rechnen wir für beliebige Wellen die zugehörigen Drehungen aus, so erhalten wir, normale Rotationsdispersion vorausgesetzt, Werte, deren Abweichungen von den beobachteten im allgemeinen nicht größer sind, wie die mittleren Meßfehler.

Wir glauben uns auf Grund vorstehender Überlegungen und gestützt auf die Ergebnisse von Berechnungen, die mehr als 170 verschiedene Polarisationen umfassen, berechtigt, als Kriterium für anomale Rotationsdispersion folgende Regeln aufzustellen. Wir unterscheiden dabei 3 verschiedene Anomaliemöglichkeiten:

1. Scheinbar normale Rotationsdispersion mit stark verschobener Dispersionskurve,
2. Relativ anomale Rotationsdispersion[1]),
3. Total anomale Rotationsdispersion.

I. Bei Fall 1. werden die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten den *dreifachen* Betrag der mittleren Meßfehler nicht überschreiten. λ_o^2 und λ_a weichen stark vom Mittelwert der entsprechenden Körperklasse ab.

II. Bei relativ anomaler Rotationsdispersion erreichen die Abweichungen den *drei- bis fünfzehnfachen* Betrag der mittleren Meßfehler und

[1]) Dieser Typus der Anomalie dürfte ziemlich genau mit demjenigen übereinstimmen, den Th. M. Lowry und Dickson (a. a. O.) als *komplexe Rotationsdispersion* bezeichnen.

Digitized by Google

III. bei Fall 3. (total anomale Rotationsdispersion) *übersteigen* die Abweichungen den *15fachen* mittleren Meßfehler.

Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen.

In der Regel wird die Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes ausgedrückt durch die spezifische Drehung, d. h. durch einen Winkel, dessen Größe bestimmt wird durch eine willkürliche Menge des optisch aktiven Körpers.

Wollen wir zahlenmäßige Werte miteinander vergleichen, so genügen uns die Angaben der spezifischen Drehung nicht, denn es ist erwiesen, daß die optischen Erscheinungen Funktionen der einzelnen Moleküle sind. Wir müssen somit bei der Berechnung der Konstanten ausgehen von der *Molekularrotation*[1]), weil nur so sich unsere Angaben auf Veränderungen beziehen, die durch eine *gleichbleibende Anzahl von Molekeln* verursacht werden.

Es genügt jedoch nicht, die Molekularrotation für *eine* Lichtart zu bestimmen, sondern zur Beurteilung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Drehungsvermögen ist es unerläßlich, auch die Rotationsdispersion so genau wie möglich zu kennen. In der VIII. Abhandlung[2]) wurde gezeigt, daß konstitutive Veränderungen auch eine Veränderung von Form und Lage der Dispersionskurven bedingen. In der tabellarischen Zusammenstellung[3]) der optischen Eigenschaften sind angegeben die spezifischen Drehungen, die daraus abgelei-

---

[1]) Vgl. dazu Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 360 bis 368 (1898).

[2]) H. Rupe, a. a. O.

[3]) Vgl. die Tabellen sämtlicher im hiesigen Institut untersuchten opt. akt. Körper. A. Akermann, Diss. Basel, 1919. Ungekürzte Fassung.

Digitized by Google

teten Konstanten K_o und die sich auf die Molekularrotation beziehenden Werte K_m und λ_o^2.[1])

Ein Blick auf die Tabelle bestätigt die Beobachtung, daß das Lösungsmittel bei der Bestimmung der Rotationsdispersion eine wichtige Rolle spielt. Unser Beobachtungsmaterial läßt jedoch vorderhand keinen gültigen Schluß zu über eine einheitliche Wirkung des Lösungsmittels. So finden wir in der Reihe des Methylencamphers, daß die Drehung überall kleiner wird, wenn wir die Körper in Benzol gelöst untersuchen. Die Methylcampherderivate zeigen mit einer einzigen Ausnahme ein ähnliches Verhalten. Die Derivate des Menthols dagegen drehen in gelöstem Zustand bald stärker, bald schwächer als in Substanz. Auch die Größe der Veränderungen variiert nicht nur von Körperklasse zu Körperklasse, sondern es zeigen sich oft innerhalb einer Reihe große Schwankungen.

Der Einfluß des Lösungsmittels wird sich auch dann bemerkbar machen, wenn wir die Dispersion an Lösungen von verschiedenen molekularen Konzentrationen messen. Unseren Messungen haften in dieser Hinsicht, wenn auch kleine, so vielleicht doch merkliche Fehler an.

Eine weitere, heute jedoch schwer zu eliminierende Fehlerquelle kann dadurch entstehen, daß unsere Polarisationen bei 20° ausgeführt wurden. Das Drehungsvermögen (das ist übrigens schon sehr früh erkannt worden) ist eine Funktion der Dichte bezw. des Mole-

---

[1]) Meine mehrfach geäußerten Bedenken [Trans. Faraday Soc. X. 1 (1914); diese Annalen **395**, 129 (1912)] gegen ein zu starkes Überwiegen der Molekulargewichte in diesen Formeln, [welche ja auch schon von Ph. A. Guye geteilt wurden (Compt. rend. **116**, 1454 (1893)] über die bedeutenden chemischen und polaren Einflüsse der reaktionsfähigen Gruppen, welche durch das Mol.-Gewicht gewissermaßen erdrückt werden, sind durch die Berechnungen des Hrn. A. Akermann noch nicht vollkommen beseitigt worden. Es fehlt meines Erachtens immer noch eine Formel zur Berechnung der optischen Drehungen, welche das Molekulargewicht berücksichtigt, ohne daß aber dieses zu stark hervortritt. H. Rupe.

Digitized by Google

kularvolumens. Für Dichte und Molekularvolumen sind vor längerer Zeit Gesetzmäßigkeiten[1]) aufgestellt worden, die aber, wie H. Kopp speziell am Verhalten von Flüssigkeiten zeigte, nur dann Gültigkeit haben, wenn die Dichtemessungen unter gleichartigen Verhältnissen[2]), d. h. bei Siedetemperatur, ausgeführt wurden.

Versuchen wir die neuen Konstanten auf ihren praktischen Nutzen und ihre Bedeutung für die Beurteilung des Zusammenhanges zwischen optischer Aktivität und Konstitution zu beurteilen, so zeigen sich gegenüber früher wesentlich einfachere Verhältnisse.

Schon die Form der Dispersionsformel läßt einige Schlüsse zu über die Deutung der Konstanten. Werden durch irgendwelchen chemischen Eingriff weder der Verlauf der Dispersionskurve, noch ihre Lage im Koordinatensystem verändert, d. h. kann die Dispersionskurve des ursprünglichen Körpers mit der des veränderten Derivates durch Ausziehen oder Zusammendrücken in Richtung der y-Achse ($[\alpha]_\lambda$) zur Deckung gebracht werden, so muß das Derivat die gleiche Konstante λ_0^2 besitzen wie der ursprüngliche Körper. Die Analogie der von uns benutzten Dispersionsformel mit der von Drude (a. a. O) läßt die Vermutung zu, unser λ_0^2 werde in bestimmtem Verhältnis stehen zu den Eigenschwingungen der aktiven Ionen. Werden durch chemische Eingriffe die Eigenschaften des „asymmetrischen Komplexes“[3]) nicht verändert, so werden in der Regel Grundsubstanz und Derivate aktive Ionen mit gleichartigen Eigenschwingungen besitzen, oder mit anderen Worten: Ist

[1]) H. Kopp, diese Annalen **46**, 215 (1848); **92**, 1 (1854); **94**, 257 (1855); a. a. O. vgl. auch S. Smiles und R. O. Herzog, Chem. Konstitution und Physikalische Eigenschaften.

[2]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie. 2. Auflage. 293—294; über eine andere Zustandsgleichung H. Tanner, Diss. Basel.

[3]) Unter „asymmetrischen Komplex“ verstehen wir das oder die asym. C-Atome und die in deren unmittelbarer Einflußsphäre befindlichen, durch die chem. Reaktionen nicht veränderten Atomgruppen.

Digitized by Google

der „asymmetrische Komplex“ nicht in Mitleidenschaft gezogen worden, so wird λ_o^2 konstant sein.

Der Einfluß, den neu eintretende Gruppen auf λ_o^2 ausüben, wird der Gegenstand einer späteren Abhandlung bilden, und wir beschränken uns vorderhand auf die Diskussion der K_m.

Der leichteren Übersicht wegen lassen wir eine geeignete Auswahl aus dem reichen Beobachtungsmaterial, welches in unserem Laboratorium im Laufe der Jahre zusammenkam, folgen.

Aus den wenigen Beispielen tritt das wesentliche deutlich hervor.

a) Methylencampherderivate.

		K_m	
Methylmethylencampher	84,4		
Äthyl- „	78,0		
Propyl- „	78,2		
Isobutyl- „	82,1		
Cyclohexyl- „		85,0	
Phenyl- „			264,7
Benzyl- „	76,0		
Phenyläthyl- „	81,7		
Phenylpropyl- „	79,4		
Diphenyl- „			253,1
α-Naphthyl- „			253,2

b) Myrtenolderivate.

Myrtenol	22,3	
n-Buttersäure-myrtenylester	23,8	
Capronsäure- „	23,7	
Phenylessigsäure- „	22,0	
Hydrozimtsäure- „	23,3	
Crotonsäure- „		28,1
Sorbinsäure- „		28,5
Benzoesäure- „		29,4

c) Derivate des Menthols.

1. Aliphatische Derivate in Substanz.

n-Buttersäure-menthylester	50,9	
Isopropylessigsäure- „	50,7	
Acetessigsäure- „		52,9
Äthylacetessigsäure- „		54,3

Digitized by Google

	K_m
Isopropylacetessigsäre-menthylester	54,7
Diäthylacetessigsäure- „	53,8
Acetbernsteinsäure- „	51,7

2. Gemischte aromatisch-aliphatische Derivate in Benzol.

Phenylpropiolsäure-menthylester	65,0	
Zimmtsäure- „	68,2	
α-Methylzimmtsäure- „	63,2	
β- „ „	66,2	
(Diphenylmethyl)-acetessigsäure-menthylester[1])	69,8	
Benzoesäure - menthylester		76,0
Dibenzoylessigsäure- „ [1])		74,6
Dibenzoylacetessigsäure-menthylester[1]) . .		76,4

Gestützt auf diese kleine Zusammenstellung glauben wir uns berechtigt zur Aufstellung folgender *Regel*:

Ist der eingeführte Rest ein aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoff und wurden durch den chemischen Eingriff die optischen Erscheinungen des asymmetrischen Komplexes nicht wesentlich verändert, so bleibt K_m in homologen Reihen annähernd[2]) *konstant.*

Diese Regel findet auch dann eine Bestätigung, wenn der eingeführte Rest ein aromatischer Kohlenwasserstoff ist, vorausgesetzt, daß durch Zwischenschalten einer oder mehrerer Methylengruppen der aromatische Kern außerhalb der direkten Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes gerückt wird. Vergrößerungen von K_m werden bewirkt durch:

1. eine oder mehrere Äthylenbindungen;
2. eine dreifache Bindung (die durch eine Acetylenbindung bedingte Veränderung von K_m ist merklich kleiner als der doppelte Betrag einer Äthylenbindung);

[1]) Aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit.

[2]) Daß K_m in homologen Reihen nur annähernd konstant ist, werden wir zum größten Teil den Fehlern zuschreiben müssen, die bei der Bestimmung von K_m gemacht wurden.

Digitized by Google

3. rückt ein aromatischer Kern in die direkte Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes, so wird K_m beträchtlich vergrößert;
4. Veränderungen von K_m können auch dann eintreten, wenn eine oder mehrere sauerstoffhaltige Gruppen eingeführt werden.

Die Gültigkeit dieser Regel ist, wie die unter 1.—4. angeführten Ausnahmen zeigen, auf eine relativ kleine Zahl von Fällen beschränkt. Sie wird erst dann von größerem praktischen Nutzen sein, wenn wir neben einer plausiblen Erklärung für die Ausnahmen auch quantitative Beziehungen geben können über den Zusammenhang zwischen Größe der Veränderungen von K_m und λ_o^2 und chemischen bzw. physikalischen Konstanten des Moleküls.

Die Regel zeigt, daß der Aktivitätskoeffizient K_m nicht verändert wird durch die *Zahl* der zum Aufbau des Moleküls notwendigen Gruppen. K_m wird in der Hauptsache abhängig sein von der Lagerung der Atome im Raum und von ihren gegenseitigen Abständen. Entziehen wir einem Körper einzelne Gruppen, oder ersetzen wir ein Wasserstoffatom durch einen gesättigten Rest, so wird (innerhalb gewisser Grenzen) K_m nicht verändert.

Wenn wir als normal[1]) den Aktivitätskoeffizienten solcher Körper bezeichnen, die außer einem beliebigen asymmetrischen Komplex nur aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen (welch letztere kein neues asymmetrisches C-Atom aufweisen), dann berechtigt uns das zu folgender Annahme:

Besitzt ein Körper mit normaler Rotationsdispersion einen normalen Aktivitätkoeffizienten, so bestehen zwischen den Abständen der einzelnen Atomgruppen und dem Moleküldurchmesser bzw. Molvolumen bestimmte

[1]) Der Begriff des normalen und veränderten Aktivitätskoeffizienten deckt sich nicht mit „normaler und anomaler Rotationsdispersion". Körper mit normaler Rotationsdispersion können sowohl normale wie veränderte Aktivitätskoeffizienten besitzen.

Digitized by Google

Campher-, Methylcampher- u

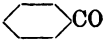
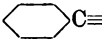
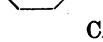
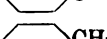
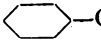
Nr.	Formel	Lösungen %	$[\alpha]^{20}_{C}$	$[\alpha]^{20}_{D}$	[α]	[α]
1	C—H = C_8H_{14}<CH—H / CO>	B	30,94°	43,01°	55.5	S6
2	C—CH_3	B	15,82°	23,35°	30.7	50
3	C—CH_2OH destilliert	—	46,31°	62,11°	77.5	113
4	Aus der Benzoylverbindung	B	16,01°	23,40°	31.0	50
5	C—$CH_2OOC—CH_3$	—	40,46°	53,78°	66.7	98
6	C—CH_2—CH_2—C	B 5	44,99°	60,37°	75.5	110
7	C—CH_2<⬡> Grignard	—	92,56°	123,35°	153.2	220
8	C—CH_2—CH_2—CH_2⬡	B	39,19°	52,37°	64.7	93
9	C=CH_2 = C_8H_{14}<C=CH_2 / C=O>	B	109,75°	147,23°	184.6	271
10	C=CH—CH=C	B 5	178,97°	239,33°	299.9	443
11	C=CH—CH_3	B	136,37°	178,58°	219.1	308
12	C=CH—CH_2—CH_3	B	119,07°	157,44°	195.2	278
13	C=CH—CH_2—CH_2—CH_3	B	112,57°	149,32°	185.4	264
14	C=CH—CH_2—CH<CH_3 / CH_3>	B	109,55°	145,04°	179.9	254
15	C=CH—C_6H_{11}	B	97,64°	128,13°	157.7	216
16	C=CH⬡	B	322,48°	426,55°	534.0	741
17	C=CH—CH_2⬡	B	87,78°	115,72°	143.0	203
18	C=CH—CH_2—CH_2⬡	B	89,32°	117,70°	145.3	206
19	C=CH—CH_2—CH_2—CH_2⬡	B	82,01°	108,03°	133.4	188
20	C=C<⬡ / ⬡>	B	189,64°	242,99°	288.5	408
21	C=CH<⬡ / ⬡>	B	263,17°	353,62°	443.9	627

Digitized by Google

ad Methylencampherderivate.

$[\alpha]_F^{20}$	A_M ‰	λ_0^2	K_0	d_4^{20}	Mol.-Gew.	φ	λ_α in $\mu\mu$	$K_{(M)}$	$a_{(M)}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
,75°	3,0	0.12842	9,384	0,8858	152,2	6,083°	544,4	14,28	0,7060	2,80
,84°	11	14780	4,567	0,8848	166,2	12,351°	522,3	7,59	0,5147	3,21
,48°	1,1	10248	15,203	1,0502	182,2	3,763°	578,9	27,70	0,9833	2,45
,83°	18,3	14719	4,611	0,8931	182,2	12,236°	524,3	8,40	0,5415	3,17
,36°	0,7	09570	13,543	1,0591	224,2	4,223°	587,6	30,36	1,0295	2,38
,33°	0,7	10225	14,780	0,8846	330,4	3,871°	546,8	48,83	1,3056	2,46
,90°	0,6	09643	30,940	1,0591	242,3	1,851°	587,4	74,97	1,6177	2,40
51°	7,5	09437	13,239	0,8751	270,3	4,320°	585,3	35,79	1,1178	2,39
73°	0,5	10475	35,743	0,8884	164,1	1,603°	575,9	58,65	1,4308	2,48
08°	1,1	10475	58,190	0,8852	326,3	0,984°	555,9	189,88	2,5745	2,48
49°	1,3	08265	47,363	0,8841	178,2	1,209°	604,8	84,40	1,7164	2,26
96°	2,3	09018	40,566	0,8837	192,2	1,412°	596,0	77,97	1,6498	2,33
75°	2,5	09332	37,941	0,8825	206,2	1,510°	592,2	78,24	1,6536	2,35
13°	1,6	09022	37,292	0,8820	220,2	1,536°	596,0	82,12	1,6931	2,32
08°	7	07766	34,509	0,8865	246,3	1,660°	627,0	84,99	1,7224	2,21
87°	7,8	08904	110,17	0,8928	240,3	0,520°	601,7	264,74	3,0400	2,30
31°	2,4	08967	29,875	0,8911	254,3	1,917°	597,6	75,97	1,6286	2,32
69°	2	08899	30,463	0,8896	268,3	1,880°	597,3	81,73	1,6893	2,32
59°	0,9	08719	28,135	0,8884	282,3	2,036°	599,3	79,43	1,6652	2,30
,74°	18,7	01390	80,008	0,8932	316,3	0,716°	687,8	253,06	2,9721	1,90
,54°	8	10001	87,22	0,8955	290,3	0,657°	586,6	253,20	2,9730	2,41

Digitized by Google

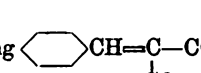
Nr.	Formel	Lösungen %	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{...}$	$[\alpha]_F^{20}$
1	MeOH = Menthol	B	37,01°	46,58°	54,7	70,8
2	$CH_3-CH_2-CH_2-COOMe$	—	55,39°	69,66°	82,1	06,1
3	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-COOMe$	—	51,88°	65,18°	76,9	99,0
4	$CH_3-CO-CH_2-COOMe$	—	54,92°	69,21°	81,9	06,3
5	$CH_3-CO-\underset{C_2H_5}{CH}-COOMe$	—	50,59°	63,85°	75,6	98,3
6	$CH_3-CO-CH(CH_3-CH-CH_3)-COOMe$	—	48,69°	61,53°	72,9	95,0
7	$CH_3-CO-\underset{(C_2H_5)_2}{C}-COOMe$	—	44,35°	55,68°	65,5	84,3
8	$CH_3-CO-CH(CH_2-COOMe)-COO-C_2H_5$	—	38,77°	48,80°	57,6	74,0
9		B	72,41°	91,10°	107,7	38,3
10		B	57,31°	72,56°	85,9	11,9
11		B	59,94°	75,80°	89,7	17,4
12		B	94,05°	121,21°	145,8	6,7
13		B	49,99°	62,26°	75,2	2,6
14		B	53,13°	66,35°	79,6	6
15		B	8,17°	10,97°	13,0	2
16		B	49,58°	64,07°	78,5	1

[1]) Der für $[\alpha]_F$ berechnete Wert (19,94°) weicht sehr stark vom beobachteten Winkel ab; die starke Verschiebung der Hyperbel ($\lambda_0^2 = 0{,}10086$) sowie die sehr abweichende charakteristische Wellenlänge ($\lambda_a = 555{,}6$) gegenüber dem Mittel von 680 $\mu\mu$ lassen auf eine

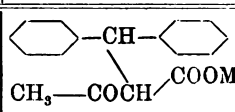
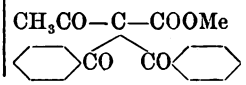
Digitized by Google

iner Derivate.

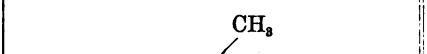
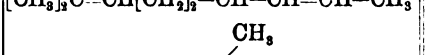
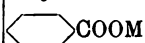
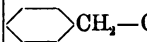
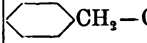
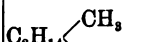
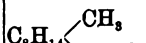
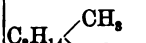
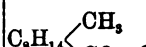
t^{20}	A_M °/₀₀	λ_0^2	K_0	d_4^{20}	Mol.-Gew.	φ	λ_a in $\mu\mu$	$K_{(M)}$	$a_{(M)}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
34°	0,2	0,02308	15,094	0,8780	156,2	3,790°	683,3	23,58	0,9073	1,91
16°	0,3	2448	22,494	9107	226,3	2,546°	684,2	50,90	1,3330	1,92
09°	2,4	2372	21,102	9036	240,3	2,714°	687,4	50,71	1,3305	1,91
35°	1,4	2966	22,006	9866	240,2	2,603°	678,9	52,86	1,3583	1,96
19°	0,6	3105	20,200	9650	268,2	2,835°	677,1	54,18	1,3752	1,94
05°	0,6	3256	19,375	9630	282,3	2,966°	674,6	54,70	1,3818	1,95
05°	0,5	2106	18,166	9638	296,2	3,153°	691,0	53,81	1,3705	1,90
02°	1,0	2258	15,835	1,0267	326,3	3,613°	687,4	51,67	1,3430	1,91
10°	1,5	2693	29,211	0,8880	260,3	1,961°	682,7	76,04	1,6292	1,93
02°	1,8	3191	22,878	8917	284,3	1,989°	669,4	65,02	1,5059	1,95
12°	0,7	3345	23,802	8891	286,3	2,406°	670,2	68,15	1,5424	1,96
15°	0,9	5778	35,091	8910	330,3	1,632°	636,5	115,90	2,0114	2,10
15°	1,6	0965	21,033	8915	300,3	2,723°	712,7	63,16	1,4848	1,85
11°	1,5	1536	22,045	8884	300,3	2,598°	701,4	66,20	1,5202	1,87
17°[1])	—	0,10086	2,700	8932	328,4	20,323°	555,6	8,87	0,5564	2,61
18°	3,2	0,06056	18,360	8975	406,4	3,120°	633,3	74,61	1,6139	2,10

durch die Gruppierung  (2 Carbonyl- und 1 Phenylgruppe sowie die Äthylenbindung) bedingte Anomalie schließen.

Digitized by Google

Nr.	Formel	Lösungen %	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$
17		B	42,62°	53,69°	63,31°
18		B	42,79°	53,94°	63,30°

Derivate des Citronellals, Myrtenols

Nr.	Formel	Lösungen %	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$
	Citronellalderivate.				
1		—	8,12°	10,37°	12,29°
2		—	48,07°	63,24°	77,35°
	Myrtenolderivate.				
1	M—OH = Myrtenol	—	36,83°	46,49°	55,04°
2	$CH_3—CH_2—CH_2—COOM$	—	26,99°	34,13°	40,51°
3	$CH_3—[CH_2]_4—COOM$	—	23,95°	30,30°	35,96°
4	$CH_3—CH=CH—COOM$	—	32,39°	40,97°	48,66°
5	$CH_3CH=CH—CH=CH—COOM$	—	29,25°	36,97°	43,96°
6		—	29,01°	36,67°	43,51°
7		—	20,31°	25,68°	30,35°
8		—	20,77°	26,30°	31,22°
	Campholsäurederivate.				
1		B	47,48°	59,26°	69,36°
2		B	53,36°	67,18°	79,42°
3		—	51,27°	63,67°	74,17°
4		—	50,64°	63,15°	73,89°

Digitized by Google

$[\alpha]_F^{20}$	A_M °/₀₀	λ_0^2	K_0	d_4^{20}	Mol-Gew.	φ	λ_α in $\mu\mu$	K	$a_{(M)}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
32,43°	1,8	2772	17,166	8940	406,4	3,336°	679,2	69,76	1,5605	1,93
30,35°	13,2	2637	17,044	8973	448,4	3,360°	696,2	76,43	1,6334	1,87

und der Campholsäure.

$\alpha]_F^{20}$	A_M °/₀₀	λ_0^2	K_0	d_4^{20}	Mol.-Gew.	φ	λ_α in $\mu\mu$	$K_{(M)}$	$a_{(M)}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
6,17°	2	0,03811	3,200	0,7730	152,2	17,354°	658,0	4,87	0,4123	1,99
8,10°	<1	8040	16,859	0,8957	214,3	3,395°	606,3	36,13	1,123	2,25
1,81°	1	0,03184	14,678	—	152,2	3,898°	673,7	22,34	0,8831	1,95
3,01°	2	3417	10,695	—	222,2	5,342°	669,7	23,77	0,9109	1,96
7,13°	0,5	3574	9,449	—	250,3	6,041°	666,8	23,65	0,9086	1,97
8,75°	1	3595	12,771	—	220,2	4,477°	668,6	28,12	0,9908	1,97
7,36°	1	3521	11,553	—	246,3	4,947°	671,7	28,45	0,9965	1,96
8,90°	1	3458	11,479	—	256,3	4,978°	670,4	29,42	1,0134	1,96
0,42°	1	2973	8,149	—	270,3	6,996°	673,2	22,03	0,8769	1,94
0,81°	0,8	3527	8,210	—	284,3	6,945°	669,2	23,34	0,9026	1,96
3,33°	0,7	0,01062	20,581	0,8909	170,2	2,783°	707,5	35,03	1,1058	1,86
2,74°	1,1	02700	21,530	0,882	156,2	2,661°	683,9	33,63	1,0835	1,93
3,32°	2,0	−0,00009	22,090	0,9163	168,2	2,593°	716,7	37,16	1,1390	1,82
4,08°	0,5	0,00999	21,303	0,9124	182,2	2,688°	708,3	38,82	1,1641	1,86

Digitized by Google

Verhältnisse.[1]) Werden durch irgendwelche Veränderungen des Moleküls diese Verhältnisse gestört, so läßt sich das daran erkennen, daß der Aktivitätskoeffizient verändert wird.

Für die Bestimmung des Moleküldurchmessers oder des Molekülvolumens stehen uns mehrere gute Bestimmungsmethoden zur Verfügung. Wir stoßen aber auf bedeutende Schwierigkeiten, wenn wir versuchen, die Abstände der einzelnen Atomgruppen abzuschätzen oder gar zu messen.[2])

Variieren wir in einem gegebenen Molekül die Entfernungen der Atomgruppen vom asymmetrischen Kohlenstoffatom oder vom Schwerpunkt des asymmetrischen Komplexes, so müssen wir einen veränderten Aktivitätskoeffizienten erwarten.

Solche Veränderungen im Molekül können durch Einfügen mehrfacher Bindungen, durch Ringschluß und auch durch Eintritt von Keton- und Aldehydgruppen erzeugt werden.

Der Einfluß einer oder mehrerer Äthylenbindungen sowie des Ringschlusses können auf Grund theoretischer Überlegungen[3]) schon heute mit großer Annäherung a priori festgestellt werden.

---

[1]) Wir wählen ganz willkürlich als Maß für die Entfernung die Länge des Spiralbogens zwischen Schwerpunkt der Atomgruppe und dem Mittelpunkt des asymmetrisch gedachten Kohlenstofftetraeders. Da uns jedoch direkte Bestimmungsmethoden für diese Entfernungen fehlen, so begnügen wir uns vorderhand mit dem Vergleich von Relativzahlen.

[2]) In neuester Zeit haben Debye und seine Mitarbeiter in einer größeren Zahl von Abhandlungen (Göttinger Nachrichten **1916**, 1—26; **1917**, 180—188; 236—139, a. a. O.) außerordentlich interessante Mitteilungen gemacht über Versuche, die geeignet erscheinen, dieses schwierige Problem seiner Lösung entgegen zu führen.

[3]) Vergleiche A. Akermann, Diss. Basel 1919, ungekürzte Fassung.

Digitized by Google

XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren;

von *H. Kägi.*

(Eingelaufen am 27. Mai 1919.)

Schon vor mehreren Jahren untersuchten Rupe und Lenzinger[1]) optisch aktive Menthylester von Ketosäuren aus der Reihe der Acetessig- und Benzoylessigsäure. Diese Arbeiten lieferten eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse, wir müssen sie aber heute als unvollkommen betrachten, denn die polarimetrischen Messungen wurden damals bloß mit einer einzigen Lichtart, mit der gelben D-Linie ausgeführt. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben uns aber gezeigt, daß den Schlüssen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution nur dann eine größere Bedeutung zukommt, wenn sie sich auf die Bestimmung der *Rotationsdispersion* von wenigstens vier Farben stützt. Das war der Grund, weshalb wir die optisch aktiven Ketoester, deren Studium nach mehreren Richtungen interessante Aufschlüsse erwarten ließ, wieder vorgenommen haben.

I. Einfluß des Lösungsmittels.

Abgesehen von einigen wenigen, besonders hervorgehobenen Ausnahmen, hat Benzol, das wir fast ausschließlich als Lösungsmittel verwandten, keinen Einfluß auf die Form der Kurve der Rotationsdispersion, sondern bloß auf die Größe der spez. Drehung, denn die „charakteristische Wellenlänge“ $\lambda\alpha$ sowohl als die Zahl λ_0^2, durch welche der Verlauf der Kurve wiedergegeben wird, bleiben sich innerhalb der erlaubten Grenzen gleich.

[1]) Rupe und Lenzinger, diese Annalen **395**, 87 (1913); **398**, 372 (1913).

Digitized by Google

Wenigstens scheint bei den bis jetzt untersuchten Körpern der Acetyl- und Benzoylessigsäurementhylester-Reihe das Verhältnis der Keto- zur Enolform durch Lösen in Benzol nicht bedeutend gestört zu werden. Denn würde beim Lösen in Benzol eine Änderung zugunsten der Enolform eintreten, so müßte die dabei entstehende Doppelbindung wegen ihres ungesättigten Charakters $\lambda\alpha$ wesentlich nach Blau hin verschieben, d. h. die Kurve für die Rotationsdispersion müßte steiler werden. Folgende Zusammenstellung zeigt, daß das mit Ausnahme des Acetessigesters nicht der Fall ist.

Säure	Ohne Lösungsmittel	In Benzollösung	Ohne Lösungsmittel	In Benzol
$CH_3-CO-CH_2-COOH$	$\lambda\alpha = 679{,}7$	$\lambda\alpha = 672{,}5$	$\lambda_o^2 = 0{,}02966$	$\lambda_o^2 = 0{,}02233$
$CH_3-CO-C(C_2H_5)(C_2H_5)-COOH$	$\lambda\alpha = 691{,}0$	$\lambda\alpha = 690{,}7$	$\lambda_o^2 = 0{,}02106$	$\lambda_o^2 = 0{,}0177$
$CH_3-CO-CH(CH_3-CH-CH_3)-COOH$	$\lambda\alpha = 674{,}6$	$\lambda\alpha = 678{,}2$	$\lambda_o^2 = 0{,}03256$	$\lambda_o^2 = 0{,}02905$
$CH_3-CO-CH(CO-CH_3)-COOH$	$\lambda\alpha = 628{,}4$	$\lambda\alpha = 627{,}5$	$\lambda_o^2 = 0{,}06544$	$\lambda_o^2 = 0{,}06433$

Auch die beiden Acetbernsteinsäuremonomenthylester zeigen nur eine Abweichung von höchstens 3,5 $\mu\mu$.

Einzig und allein beim *Acetessigester* findet eine Änderung des Gleichgewichtes statt, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß der Ester in Benzollösung eine kleine Mutarotation zeigt.[1])

Die charakteristische Wellenlänge für ganz gesättigte Acetessigsäurementhylester dürfte bei etwa 690 $\mu\mu$ liegen. Dafür spricht, daß der Diäthylacetessigsäurementhylester, der ja keine Enolform mehr bilden kann, $\lambda\alpha = 691\,\mu\mu$ besitzt.

Für Körper, welche in einem allelotropen Zustande, d. h. im Gleichgewichte von Keto- und Enolform sich befinden, dürfte $\lambda\alpha = 681\,\mu\mu$ betragen.

---

[1]) Diese Annalen **395**, 88 (1913).

Digitized by Google

Die Größe der spezifischen Drehung wird jedoch vom Benzol ziemlich stark beeinflußt.

Säure	Ohne Benzol	In Benzol
$CH_3-CO-CH_2-COOH$	$[\alpha]_D = -69{,}13°$	$[\alpha]_D = -68{,}08°$
$CH_3-CO-CH(CO-CH_3)-COOH$	$[\alpha]_D = -79{,}56$	$[\alpha]_D = -66{,}88$
$CH_3-CO-C(C_2H_5)(C_2H_5)-COOH$	$[\alpha]_D = -55{,}68$	$[\alpha]_D = -50{,}77$

Ebenso zeigt die Benzollösung des Isopropylacetessigesters und die des Brenztraubensäureesters eine kleinere spezifische Drehung als die reine Substanz.

Bei den Acetbernsteinsäureestern liegt die Sache gerade umgekehrt, wie folgende Zahlen erkennen lassen.

Ester	Ohne Benzol	In Benzol
$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -56{,}67°$	$[\alpha]_D = -57{,}80°$
$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_{10}H_{19})-COOC_2H_5$	$[\alpha]_D = -48{,}80$	$[\alpha]_D = -51{,}59$

Indessen sind die Unterschiede hier sehr unbedeutende.

II. Alkylderivate.

Der Einfluß, den die Einführung von Alkylgruppen in die Acetessigsäurementhylester besitzt, ist, wie früher schon betont[1]), ein sehr kleiner. Gewöhnlich wird das Drehungsvermögen etwas herabgesetzt, die Molekularrotation $[M]_\lambda$, welche in diesem Falle direkt benützt werden kann, ändert sich nur wenig.

III. Acetbernsteinsäureester.

Die beiden *Acetbernsteinsäureester* dürfen als normal dispergierend angesehen werden.

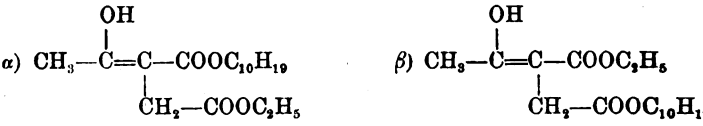
α)	$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -57{,}80°$	$\lambda\alpha = 671{,}2$
β)	$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_{10}H_{19})-COOC_2H_5$	$[\alpha]_D = -51{,}59$	$\lambda\alpha = 685{,}3$

[1]) Diese Annalen **369**, 126 (1912).

Digitized by Google

Ihr Drehungsvermögen und der Verlauf ihrer Rotationsdispersionskurve stimmt völlig mit der Theorie überein. Die Drehung ist beim α-Ester größer als beim β-Ester, weil bei jenem die wirksame CH_3—CO-Gruppe näher beim Menthol steht.

Gehen die Ester in die Enolform über,

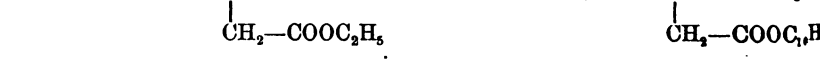


so steht im zweiten Falle die Doppelbindung weiter vom Menthol weg. Der Körper scheint gesättigter und deshalb liegt $\lambda\alpha$ für den β-Ester nahe bei 690 $\mu\mu$, nämlich bei 687 $\mu\mu$, während im ersten Falle unter dem Einfluß der Doppelbindung $\lambda\alpha$ etwas nach Blau bis 671 $\mu\mu$ verschoben worden ist.

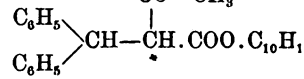
Die spezifische Drehung des durch Umsetzung des Äthylesters mit Menthol gewonnenen Acetbernsteinsäuremonomenthylesters $[\alpha]_D = -56{,}38°$, liegt zwischen der der beiden synthetisch dargestellten Ester. Man kann deshalb annehmen, daß der „Umsetzungsester" ein Gemisch der beiden Ester α und β sei. Es läßt sich dann das Verhältnis der beiden Komponenten ausrechnen.

Aus $[\alpha]_C$ berechnet erhält man 89,65 Proz. α und 10,35 Proz. β.
„ $[\alpha]_F$ „ „ „ 92,83 „ α „ 7,17 „ β.

Der „Umsetzungsester" besteht somit aus etwa



IV. (Diphenylmethyl)-acetessigsäurementhylester.



Dieser Körper, dessen Darstellung beträchtliche Schwierigkeiten bot, konnte in 2 Formen erhalten werden, welche sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unter-

Digitized by Google

schieden. Da bei * ein asymmetrisches Kohlenstoffatom durch die Einführung des Diphenylmethanrestes entstand, so ist durch das Menthol eine sterische Spaltung bewirkt worden, es entstanden die Verbindungen:

l-Säure—l-Menthol Schmelzp. 90° $[\alpha]_D - 65{,}15°$
und d-Säure—l-Menthol „ 118° $[\alpha]_D - 41{,}94°$

und durch Vermischen genau gleicher Mengen der beiden Formen in Lösung erhielten wir noch die (l + d)-Form $[\alpha]_D - 53{,}69°$.

Die beiden Körper sind natürlich reine Ketoformen, da nur unter dieser Bedingung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom möglich ist, in der Tat geben beide keine Eisenchloridreaktion. Im Laufe der letzten Jahre sind mehrere (d + l)-Formen von Rupe und seinen Mitarbeitern vermittelst Menthol gespalten worden[1]), in diesem Falle aber konnten zum ersten Male beide Formen gefaßt werden. Vergleicht man die Drehung der l-Form mit den Drehungen analog gebauter, ebenfalls als Spaltlinge erhaltenen l-Formen

I. $CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_2—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -121{,}21°$ $\lambda\alpha = -736{,}5$

II. $CH_3—CO—\underset{\displaystyle CH_3—CH—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -108{,}16°$ $\lambda\alpha = -635{,}2$[2])

III. $CH_3—CO—\underset{\displaystyle C_6H_5—CH—C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -65{,}15°$ $\lambda\alpha = -652{,}7$ (l-Form),

so sieht man, wie die Häufung der ungesättigten Phenylreste auf das Drehungsvermögen stark einwirkt,

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß die beiden optischen Komponenten des Diphenylmethylacetessigsäurementhylesters verschiedene Rotationsdispersionskurven aufweisen. Daß die beiden Körper verschieden stark drehen, ist selbstverständlich; merkwürdig jedoch ist, daß die d-Form eine zu flache Kurve gibt mit $\lambda\alpha = 737{,}8\,\mu\mu$

[1]) Eine Zusammenstellung diese Annalen **395**, 122 (1913).
[2]) Diese Annalen **414**, 115 (1916).

Digitized by Google

und die l-Form eine zu steile mit $\lambda\alpha = 652{,}7\ \mu\mu$. Die Verschiebung von $\lambda\alpha$ nach Blau hin kann indessen bei allen l-Formen beobachtet werden.

l-Diphenylmethylacetessigester	$\lambda\alpha = 652{,}7\ \mu\mu$
l-Benzylacetessigester	„ = 636,5 „
l-Phenylmethylmethylacetessigester . . .	„ = 635,2 „
l-Styrylbenzoylessigester	„ = 653,9 „

Das normale $\lambda\alpha$ für Acetessigsäurementhylester beträgt etwa 681—685 $\mu\mu$. Anderseits beträgt die Drehung des (d + l)-Gemisches genau das arithmetische Mittel aus den Werten der beiden Komponenten und sein $\lambda\alpha$ ist mit 679,3 durchaus normal!

	$[\alpha]_D$	$\lambda\alpha$	λ_o^2
l-Form	− 65,15	652,7	0,04875
d-Form	− 33,83	737,8	0,01787
(d + l)-Form . .	− 53,69	679,3	0,02772

Von besonderem Interesse war für uns die d-Form, denn hier hätten wir auf eine vollkommen *anomale* Rotationsdispersion stoßen können, da in ein und demselben Molekül ein rechts- und linksdrehender Komplex miteinander verbunden sind. Ein derartiger Fall ist unlängst von Tschugaeff[1]) genau untersucht worden.

Dieser Autor hat nämlich den l-Menthylester der *d-β-Camphersulfosäure* dargestellt und dessen Rotationsdispersion gemessen. Bei der graphischen Darstellung erhielt er eine Kurve, die „total anomal" verlief, d. h. die ein Maximum im sichtbaren Teile des Spektrums in der Nähe der E-Linie aufwies. Dieser auffallende, anomale Kurvenverlauf, der sonst nur bei stark gefärbten Substanzen gefunden wurde, kann nicht durch das Cottonsche Phänomen[2]) erklärt werden. Einzig und allein ausschlaggebend für die totale Anomalität sind die beiden entgegengesetzt drehenden optisch aktiven Kohlenstoffatome des Menthols und der Säure. Zwei im gleichen

[1]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2024 (1911).

[2]) Cotton, Ann. chim. phys. [7] 8, 347 (1896); Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2244 (1909).

Digitized by Google

Sinn drehende Kohlenstoffatome summieren ihre Wirkung zu einer überaus steilen Kurve, wie Tschugaeff[1]) an Hand des l-β-Camphersulfosäure-1-menthylesters gezeigt hat.

Dieser Forscher nennt dieses Phänomen, wie es bei dem Menthylester der d-β-Camphersulfosäure auftritt, die *intramolekulare Dispersionsanomalie.* Wie er in der gleichen Abhandlung nachgewiesen hat, müssen, damit eine total anomale Kurve erhalten wird, die beiden Komponenten mit den entgegengesetzt drehenden C-Atomen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, das abhängig ist von der jeweiligen Größe des Dispersionsquotienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$. Im Falle des d-$\beta$-Camphersulfosäurementhylesters ist dieses Verhältnis, das ja stöchiometrisch gegeben ist, gerade ein günstiges.

Man muß sich das so vorstellen, daß jeder der beiden aktiven Komplexe seine eigene Rotationsdispersionskurve geben würde; die Resultante aus diesen beiden ist die experimentell gefundene Kurve. Unter ganz bestimmten Bedingungen kann dann diese letztere anomal werden, d. h. entweder über ein Maximum, über ein Minimum oder ganz gerade verlaufen.

Auch von Großmann und Bauer[2]) ist ganz vor kurzem ein interessanter Fall von intramolekularer Dispersionsanomalie beim Methon beschrieben worden.[3])

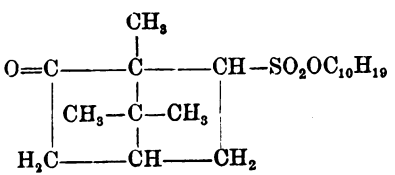
Aus der tabellarischen Zusammenstellung (S. 40) ergibt sich, daß bei dem in Betracht kommenden Ester von Tschugaeff (rechts-Camphersulfosäure-links-menthol) $\lambda\alpha$ ima-

[1]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2024 (1911).

[2]) Großmann und Bauer, Journ. prakt. Chem. 98, 9 (1918).

[3]) Einen ähnlichen Fall, der von Tschugaeff als *extramolekulare optische Dispersionsanomalie* benannt wurde, beobachtete Biot (Landolt, Das optische Drehungsvermögen 1908, 135), als er eine Lösung von d-Campher in linksdrehendem Terpentinöl polarisierte. Bei einer bestimmten Konzentration erhielt er eine Kurve, die ein Maximum aufwies. Bei dieser Gelegenheit wurde überhaupt die erste anomale Rotationsdispersion entdeckt.

Digitized by Google

Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	λ_o^2	Bemerkungen
$CH_3-CO-CH(C_6H_5-CH-C_6H_5)-COOC_{10}H_{19}$	Benzol	− 53,69°	− 218,12°	1,93	679,3	0,02772	(d + l)-Gemisch
d-Form	„	− 41,94°	− 170,37°	1,77	737,8	0,01787	
l-Form	„	− 65,15°	− 264,68°	2,01	652,7	0,04875	
$CH_3-CO-CH(CH_2-C_6H_5)-COOC_{10}H_{19}$	Benzol	− 55,10°	− 181,95°	1,97	664,9	0,03623	Körper vom Schmelzp. 48—51°
d-Form	„	+ 11,01°	+ 36,34°	3,48	530,1		Berechnet
l-Form	„	−121,21°	− 400,28°	2,09	636,5	0,05778	
	Toluol	− 44,1°		1,93	674,4		Berechnet
d-Form	„	− 13,45°			imaginär		Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2024 (1911)
l-Form	„	− 74,7°		2,12	630,7		Tschugaeff a. a. O.
$CH_3-CO-CH(CH_2-CH=CH-C_6H_5)-COOC_{10}H_{19}$	Benzol	− 86,08°	− 360,06	2,01	653,9	0,04306	

Digitized by Google

ginär wird. Dasselbe gilt für die sehr wichtige anomale Rotationsdispersion, welche von Tschugaeff[1]) beim *Triphenylessigsäurementhylester* gefunden wurde, ein Fall, der um so bedeutender ist, als es sich hier nicht um eine intramolekulare Dispersion handelt, denn im Triphenylessigsäuremolekül findet sich kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sondern die vollkommene Anomalie dieser ganz farblosen Substanz ist allein durch die starke Häufung ungesättigter Reste zu erklären, welche direkt auf das optisch aktive Menthol einwirken. $(C_6H_5)_3 \equiv C.CO_2C_{10}H_{19}$. Berechnet man aus den Zahlen von Tschugaeff das $\lambda\alpha$ für seine Kurve, so wird auch dieses imaginär

$$\left(\lambda\alpha = \sqrt{-\frac{1}{0{,}9435}}\right).$$

Von Bedeutung zur Beurteilung dieser besonderen Fälle ist auch der „*Dispersionsquotient*“ $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$. Ganz normale, gesättigte optisch aktive Substanzen haben einen Quotienten von etwa 1,8—1,9, bei Ketonen kann er 2,5 erreichen. Sinkt oder steigt er unter oder über diese Zahlen, so sind Anomalien zu erwarten. Ist $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 1$, so haben wir statt einer Kurve für die Rotationsdispersion eine Horizontale, das bedeutet aber schon eine totale Anomalie. Für *d-Camphersulfonsäurementhylester* beträgt der Quotient 1,06, für *Triphenylessigsäureester*: 1,19. Ist er = 1, d. h. ist die spez. Rotation für alle Wellen konstant, so wird $\lambda\alpha = 0$, und $\lambda_0^2 = \mp\infty$.

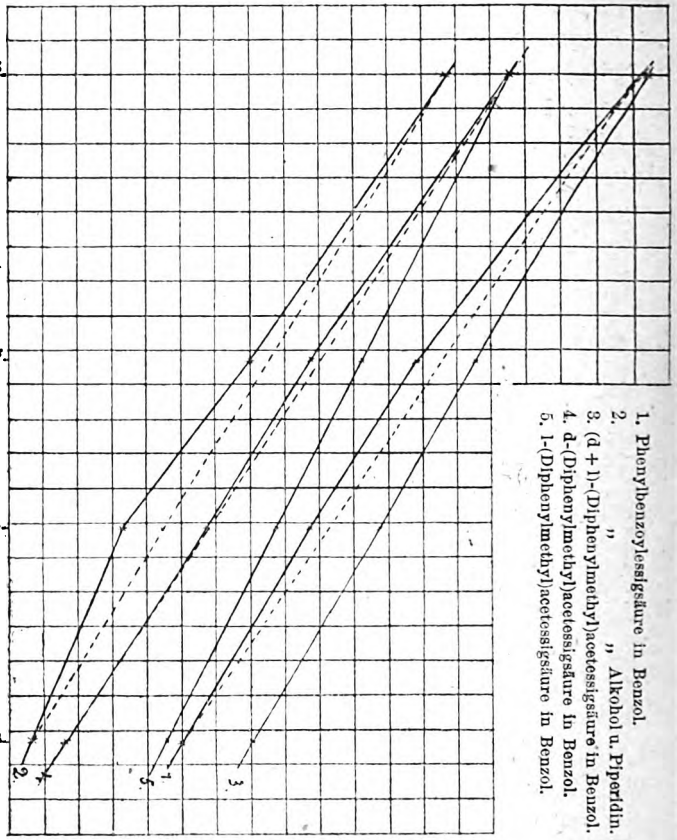
Nur die d-Form des (Diphenylmethyl)-acetessigsäurementhylesters besitzt eine „relative“ oder „komplexe“ Anomalie, denn beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 erhält man eine Kurve statt einer geraden Linie, die l-Form dagegen zeigt, wie zu erwarten war, keine „komplexe“ Anomalie, während die (d + l)-Form beim Auftragen

[1]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2759 (1912).

Digitized by Google

in sehr großem Maßstabe eine kleine Abweichung von der Geraden aufweist.[1]) Tabelle I. Die Gruppe $C_6H_5—\underset{|}{C}H—C_6H_5$ bewirkt eine Störung im asymmetrischen Komplexe, wenngleich sie noch nicht so groß

Tabelle I.


1. Phenylbenzoylessigsäure in Benzol.
2. " " Alkohol u. Piperidin.
3. (d + l)-(Diphenylmethyl)acetessigsäure in Benzol.
4. d-(Diphenylmethyl)acetessigsäure in Benzol.
5. l-(Diphenylmethyl)acetessigsäure in Benzol.

ist, daß eine totale Anomalie daraus hervorgeht. Tschu-

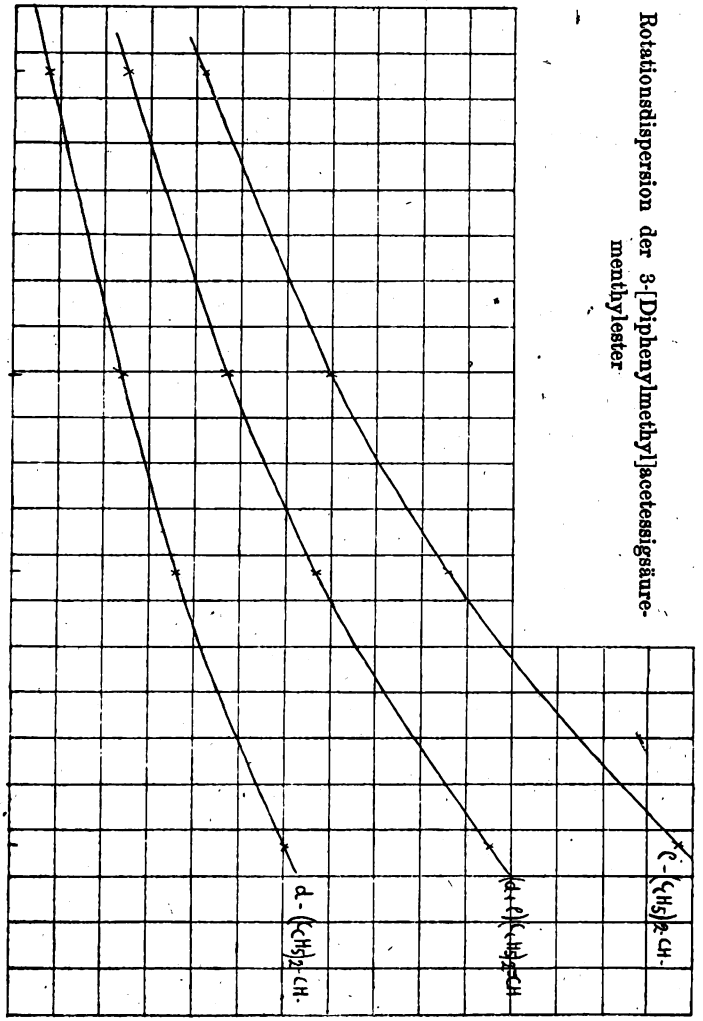
[1]) In einer früheren Abhandlung wurde zur Feststellung einer Anomalie auf Anregung von A. Hagenbach [diese Annalen **409**, 348 (1915)] $\log[\alpha] f\lambda$ oder $[\alpha] f\nu^2$, $\left(\text{wobei } \nu^2 = \frac{1}{\lambda^2}\right)$ aufgetragen, unter Benützung der Formel von Stefan: $\alpha = A + B\nu^2$ oder von Boltzmann: $\alpha = A\nu^2 + B\nu^4$. Lowry und Dixon aber, welche

Digitized by Google

gaeff bemerkt hierzu ganz richtig: „Selbstverständ-

Tabelle II.

Rotationsdispersion der 3-[Diphenylmethyl]acetessigsäure-menthylester



von der vereinfachten Formel von Drude ausgehen [Journ. chem. Soc. 107, 1174 (1915)] $\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_o^2}$, schlagen vor $\frac{1}{[\alpha]} f\lambda^2$ zu benützen, womit man tatsächlich bei normal dispergierenden Körpern zu geraden Linien gelangt, ein sehr bequemes und genaues Verfahren!

Digitized by Google

lich ist es die Sache eines reinen Zufalls, wenn die absoluten Drehungswerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, daß die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve geben".

Die Eigendrehung der d-Säure selbst dürfte eine ziemlich kleine sein, da die Linksdrehung des Menthylrestes noch stark überwiegt. Die Zahl für $\lambda\alpha = 737{,}8$ und für $\lambda_o^2 = -0{,}01787$ bedeuten die *flachste Kurve von allen bisher studierten Ketoestern.*

Um so steiler ist dafür die der l-Form (vgl. Tabelle II). Wir haben also den interessanten Fall, daß die beiden Komponenten einer (d + l)-Form stark von der normalen verschobene Kurven haben, diese selbst aber eine ganz normale Kurve der Rotationsdispersion besitzt.

VI. Benzylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3CO.CH.COOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad\quad

beim Diphenylmethylacetessigsäurementhylester (Differenz für $[\alpha]_D = \pm 66^0$ gegen $\pm 12^0$). Man kann also direkt sagen, daß die optisch aktive Benzylacetessigsäure eine viel größere Eigendrehung besitzt als die Diphenylmethylacetessigsäure. Es kommt dies daher, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom der Säure im letzteren Falle von beiden Phenylgruppen beeinflußt wird (Häufung ungesättigter Reste), doch ist diese Wirkung in anderen Fällen, z. B. *Diphenylmethylencampher*[1]) oder *β-Phenylzimtsäurementhylester*[2]) bedeutender, weil hier der Einfluß solcher Gruppen ein unmittelbarer ist. Die Wirkungssphäre dieser Phenylgruppen erstreckt sich nicht bis zum asymmetrischen C-Atom des Menthols, sondern bloß auf das asymmetrische C-Atom der Säure; deshalb ist $\lambda\alpha$ beim (d + l)-Diphenylmethylacetessigester nicht nach Blau verschoben.

Des weiteren ersieht man aus der Zusammenstellung, daß die charakteristische Wellenlänge für die (d + l)-Formen nur geringen Schwankungen unterworfen ist (665 bis 678 $\mu\mu$), während sie für die Komponenten alle Werte annehmen kann, ja sogar beim d-β-Camphersulfosäurementhylester imaginär wird.

Während bei Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 für die l-Form sowohl wie für das (supponierte) (d + l)-Gemenge ganz gerade Linien erhalten werden, bekommt man bei diesem Vorgehen für die berechnete d-Form eine stark gekrümmte Kurve. Leider kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob hier wirklich eine Anomalie vorliegt, da wir nicht wissen, ob unsere Berechnung gerechtfertigt ist. Doch scheint uns eine stark relative Anomalie durchaus möglich zu sein, denn es ist zweifellos, daß in diesem Körper eine sehr starke eigene Rechtsdrehung mit der Linksdrehung des Menthols in Konflikt geraten ist.

---

[1]) Diese Annalen **409**, 331 (1915).
[2]) Diese Annalen **369**, 328 (1909).

Digitized by Google

Im Zusammenhange mit diesen Verbindungen sei hier noch ein schon früher beschriebener Körper, der:

(Phenylmethyl)-methylacetessigsäurementhylester[1])

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda\alpha$	λ^2_0
$C_6H_5 \atop CH_3 \!>\! CH-CH \!<\! \begin{matrix} CO.CH_3 \\ COOC_{10}H_{19} \end{matrix}$	$-84{,}25^0$	2,11	635,2	0,06022

erwähnt.

Die sehr starke Linksdrehung dieses Esters läßt mit Sicherheit darauf schliessen, daß eine l + l-Form vorliegt, d. h. daß in diesem Falle Menthol sterisch spaltend wirkte, wenngleich auch hier die Auffindung der zweiten Form nicht möglich war. Die Rotationsdispersion ist normal, aber die sehr steile, um 45 $\mu\mu$ nach Blau verschobene Kurve mit dem kleinen $\lambda\alpha = 635{,}2$, welches fast zusammenfällt mit dem $\lambda\alpha$ für l-*Benzylacetessigester* = 636,5, sagen uns, daß wir es hier wieder mit „relativer Anomalie" zu tun haben.

VII. Acylderivate.

Diacetessigsäurementhylester (Acetylacetessigester).

Hier ist selbstverständlich wegen Mangel eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms keine sterische Spaltung möglich. Jedoch ist eine weitgehende Umlagerung in die Enolform

$$CH_3-C(OH)=C(CO-CH_3)-COOC_{10}H_{19}$$

wahrscheinlich, da ja der Äthylester ein Gleichgewicht zeigt, in welchem die Enolform bei weitem überwiegt. K. Meyer[2]) fand durch Titration mit Brom etwa 90 Proz. Enol. Die Titration des Menthylesters ergab uns etwa 72 Proz. Enol. Es liegt also im Acetylacetessigester eine

[1]) Diese Annalen **414**, 123 (1916).

[2]) Diese Annalen **414**, 123 (1916).

Digitized by Google

typische Häufung von ungesättigten Resten vor, und es ist deshalb vollkommen der Theorie entsprechend, daß $\lambda\alpha$ 50 $\mu\mu$ nach Blau verschoben ist und nach 628 $\mu\mu$ zu liegen kommt.

Auffallend ist, daß $[\alpha]_D$ der reinen Substanz bedeutend größer ist als $[\alpha]_D$ des Acetessigesters, in Benzollösung dagegen kleiner.

	Ohne Benzol	In Benzol
Acetessigester	$[\alpha]_D = -69{,}13^0$	$[\alpha]_D = -68{,}08^0$
Diacetessigester	$[\alpha]_D = -79{,}56^0$	$[\alpha]_D = -66{,}80^0$

In *Substanz* nämlich ist die Rotationsdispersion ganz normal, in *Benzollösung* dagegen nicht mehr, denn beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 verläuft die Linie nicht gerade. (Vgl. Tabelle III.) Es zeigt sich hier der Einfluß des Lösungsmittels (Benzol) auf optisch aktive Ketoverbindungen, wie ein solcher besonders bei den *Benzylidenderivaten* aufgefunden wurde (vgl. unten). Wir hoffen über diesen Einfluß bei Ketonen demnächst eine Mitteilung bringen zu können.

VIII. Benzoylessigsäurementhylester[1])

darf noch als normal gelten. Die charakteristische Wellenlänge liegt bei 671 $\mu\mu$, ist also 10 $\mu\mu$ nach Blau verschoben, was durch die Benzoylgruppe und durch die Möglichkeit, eine Enolform zu bilden, erklärt werden kann. Der Ester zeigt nach Lenzinger eine kleine Drehungszunahme in Benzollösung, welche nach 50 Stunden beendet ist. Sie beträgt etwa 8,5° von 55,38 – 63,97°.

IX. Dibenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5.CO.CH(CO.C_6H_5).COO.C_{10}H_{19}$$

Tritt in den Benzoylessigester noch eine zweite Benzoylgruppe ein, so ändert sich das Drehungsvermögen fast gar nicht, $[\alpha]_F$ liegt z. B. nur etwa 4° höher als in der

[1]) Rupe und Lenzinger, a. a. O. S. 99.

Digitized by Google

Monobenzoylverbindung. Und doch zeigen $\lambda\alpha$ und λ_o^2 eine stark verschobene Kurve an, wie das ja auch dem weit ungesättigteren Charakter der Substanz entspricht. $\lambda\alpha$ ist um etwa 40° aus der normalen Lage verschoben, λ_o^2 beträgt

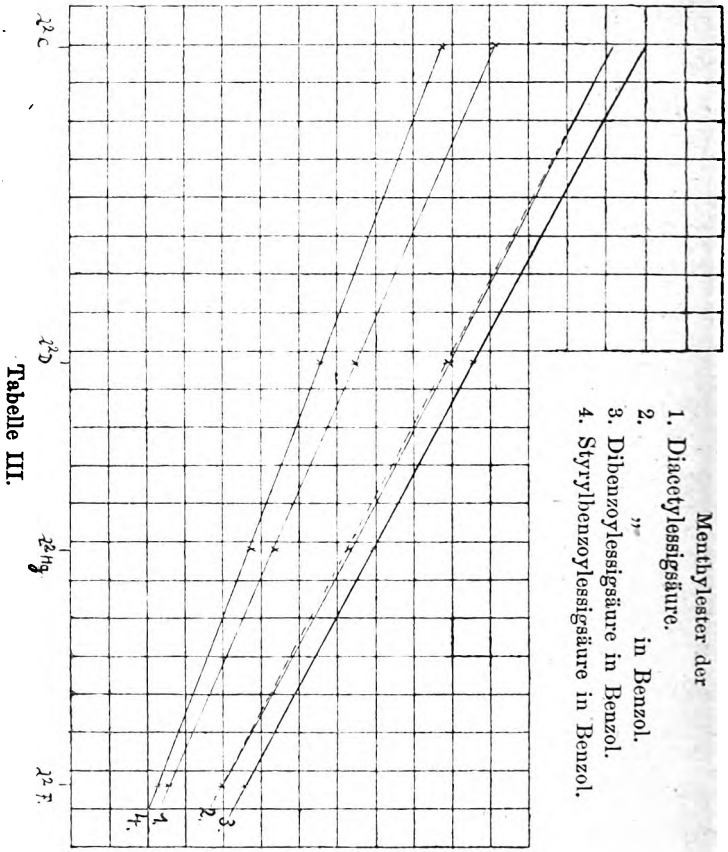


Tabelle III.

Menthylester der
1. Diacetylessigsäure.
2. „ „ in Benzol.
3. Dibenzoylessigsäure in Benzol.
4. Styrylbenzoylessigsäure in Benzol.

0,06 statt rund 0,03. Merkwürdigerweise erhält man aber beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ_o^2 eine vollkommen gerade Linie, vgl. Tabelle III. Die Rotationsdispersion ist hier also normaler als z. B. bei dem *Diacetylessigsäureester.* Doch ist das vermutlich so zu erklären, daß letztere Verbindung weitgehend enolisiert ist, Dibenzoylessigester

Digitized by Google

also nicht. Auch der *Styrylbenzoylessigester* dispergiert in jeder Beziehung normal (Tabelle III).

X. *Benzalverbindungen.*

1. $CH_3—CO—CH_2—COOH$ $[\alpha]_D = -68{,}08°$; $\lambda\alpha = 672{,}5$; $\lambda_o^2 = 0{,}02966$
2. $CH_3—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOH$ $[\alpha]_D = -10{,}97°$; $\lambda\alpha = 555{,}6$; $\lambda_o^2 = 0{,}10086$
3. $C_6H_5—CO—CH_2—COOH$ $[\alpha]_D = -64{,}39°$; $\lambda\alpha = 670{,}9$; $\lambda_o^2 = 0{,}03331$
4. $C_6H_5—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOH$ $[\alpha]_D = -78{,}62°$; $\lambda\alpha = 658{,}5$, $\lambda_o^2 = 0{,}04305$

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH<^{C_3H_7}_{CH_3}$ $[\alpha]_D = 7{,}34$ $\lambda\alpha = 581{,}9$

$C_6H_5.CH=CH.CO.CH_2—CH_2.CH<^{C_3H_7}_{CH_3}$ $[\alpha]_D = -10{,}77$ $\lambda\alpha = 547{,}9$

Benzalacetessigsäurementhylester (Formel 2) selbst besitzt ein weit geringeres Drehungsvermögen als Acetessigester (1), der Einfluß der ungesättigten Reste ist hier also sehr deutlich, $\lambda\alpha$ ist um rund 130 $\mu\mu$ nach Blau verschoben. Trägt man ferner $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 auf, so bekommt man eine stark gekrümmte Kurve statt einer geraden Linie (vgl. Tabelle IV), kurz, der Körper bietet ein typisches Bild einer durch Häufung ungesättigter Reste bewirkten komplexen Anomalie.

Interessant ist damit verglichen das optische Verhalten des *Benzalbenzoylessigsäurementhylesters* (4). Er dreht viel stärker als der Benzoylessigester (3) und als der Benzalacetessigester, sein $\lambda\alpha$ sowohl als sein λ_o^2 sind beide lange nicht so bedeutend von den normalen Zahlen verschieden, sein ganzes Verhalten ist aber scheinbar ein viel normaleres als das des Benzalacetessigesters. Immerhin besitzt auch er noch eine starke „komplexe" Anomalie, da beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 eine Kurve erhalten wird (Tabelle IV), wenngleich sie etwas weniger gekrümmt erscheint, als die des Benzalacetessigesters. Wenn man nicht annehmen will, daß das Lösungsmittel (Benzol) verschieden auf die beiden Körper einwirkt, —

Digitized by Google

und dafür liegen gar keine Anhaltspunkte vor — so bleibt bloß noch eine Annahme übrig, daß nämlich dem

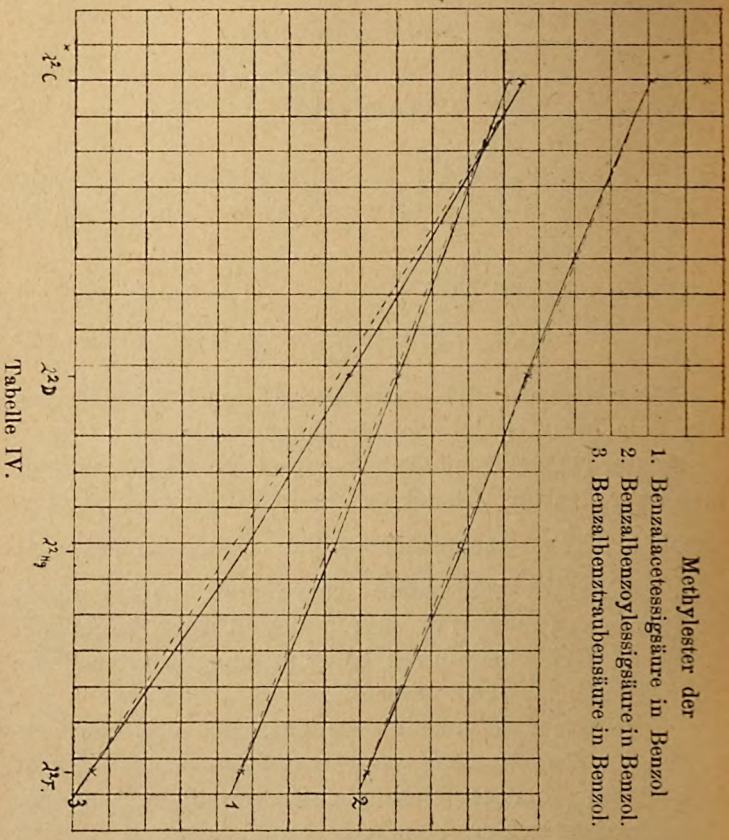


Tabelle IV.

Benzalacetessigester die Formel I, dem Benzalbenzoylessigester Formel II zukommt:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.C—COOMe^{1}) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad I \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5CO.C—COO.Me \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5—CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad II \end{array}$$

In Fall I kommt der optisch aktive Komplex Σ_a in größte Nähe des einen großen Raum einnehmenden, stark

[1]) Me = Menthol.

Digitized by Google

ungesättigten und deshalb optisch sehr einflußreichen Phenylrestes[1]), in Formel II wird dieser direkte Einfluß sich viel weniger stark bemerkbar machen.

Am stärksten ausgeprägt ist die relative oder komplexe Anomalie beim *Benzalbrenztraubensäureester* (Tab. IV). Die konjugierten Doppelbindungen:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}COOMe$$

machen sich hier stark bemerkbar.

XI. Phenylbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5.CO.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}COO.C_{10}H_{19}$$

Dieser Ester, dem eventuell noch der von uns neuerdings noch nicht untersuchte *Phenylacetessigsäurementhylester*[2]) anzugliedern wäre, bildet infolge seines eigentümlichen optischen Verhaltens eine Gruppe für sich. Polarisiert man nämlich diesen Körper in Benzollösung, so erhält man eine starke Rechtsdrehung[3]); untersucht man aber seine alkoholische[3]) oder die mit Piperidin versetzte benzolische[4]) Lösung, so findet man eine sehr beträchtliche Linksdrehung.

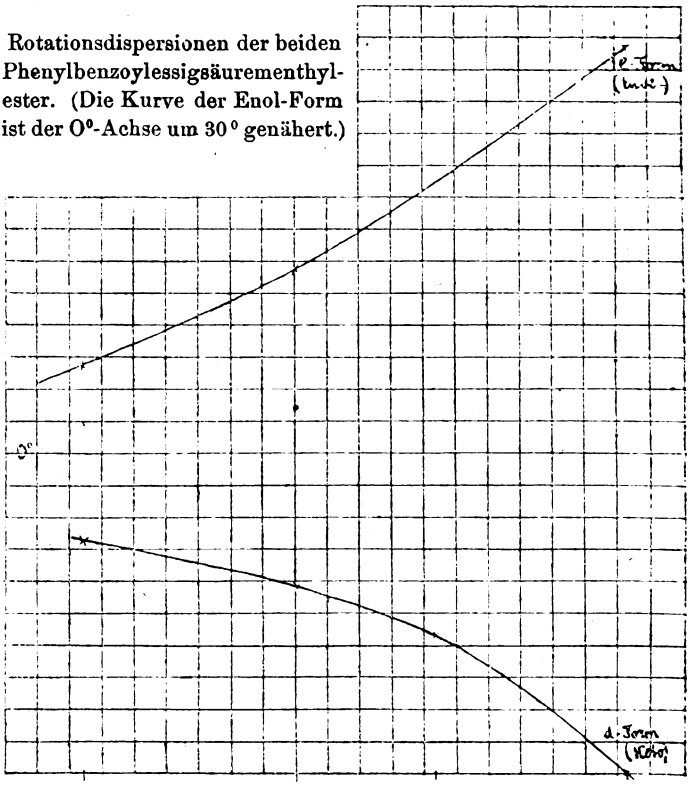
In Benzol . . . $[\alpha]_D = +21{,}10°$ $\lambda\alpha = 504{,}7$.
In Alkohol . . $[\alpha]_D = -58{,}91°$ $\lambda\alpha = 617{,}5$.

Die starke Rechtsdrehung verdankt der Ester einer durch das Menthol bewirkten sterischen Spaltung, wenn es auch bisher noch nicht gelungen ist, die zweite Form zu finden. Der hier vorliegende Körper ist der Menthylester der rechtsdrehenden Phenylbenzoylessigsäure, die Säure selbst muß eine sehr starke rechts-Eigendrehung besitzen, da diese Drehung im Menthylester die des Menthols so stark übertrifft, leider konnten wir noch

[1]) Vgl. Rupe u. Lenzinger, diese Annalen **395**, 124 (1913).
[2]) Rupe u. Lenzinger, diese Annalen **395**, 124 (1913).
[3]) Dieselben, ebenda S. 101, 124.
[4]) Dieselben, diese Annalen **398**, 372 (1913).

Digitized by Google

kein Verfahren finden, das es erlaubt, die sehr schwer verseifbaren Menthylester im Sinne der Ketospaltung zu verseifen, um auf solche Weise zu optisch aktiven Ketonen zu gelangen.[1]) In alkoholischer Lösung, oder



Rotationsdispersionen der beiden Phenylbenzoylessigsäurementhylester. (Die Kurve der Enol-Form ist der O°-Achse um 30° genähert.)

Tabelle V.

in Benzol unter dem Einflusse von Piperidin geht die Ketoform rasch, aber in einem meßbaren Zeitraume in die Enolform über.[2]) Dabei verschwindet die Asymmetrie des dritten Kohlenstoffatomes der ursprünglichen Keto-

[1]) Rupe u. Wild, diese Annalen **414**, 124 (1916).
[2]) Rupe und Lenzinger, **398**, 372 (1913).

Digitized by Google

säure und es bleibt nur noch die Linksdrehung des Menthols übrig. (Tabelle V).

Beide Formen besitzen eine stark ausgeprägte komplexe Anomalie, denn $\frac{1}{[\alpha]} f\lambda^2$ (vgl. Tabelle I) gibt in beiden Fällen stark gekrümmte Kurven. Eine starke Häufung ungesättigter Reste wirkt hier auf den asymmetrischen Komplex ein.

$$C_6H_5.CO.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}.COOC_{10}H_{19} \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=\!=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}.COOC_{10}H_{19}$$

Phenylbenzoylessigsäure-menthylester wurde in Benzollösung, also in der Ketoform von Hrn. Dr. Langbein im physikalischen Institute der Universität Basel spektrographisch untersucht. Es ergab sich, daß der Körper zwischen λ 300 und 345, also zwischen den Schwingungszahlen 3333 und 2900 eine Verflachung der Kurve aufweist, was als beginnende selektive Absorption gedeutet werden kann, doch liegt diese Stelle noch ziemlich weit außerhalb des polarimetrischen Messungsbereiches. Immerhin kommt dieser Beobachtung eine gewisse Bedeutung zu, es wird später noch einmal auf sie zurückzukommen sein, wenn die von Dr. Langbein unternommene spektrographische Untersuchung optisch aktiver Körper beendigt sein wird.

XII. Brenztraubensäureester, $CH_3.CO.COOC_{10}H_{19}$.

Der *Brenztraubensäurementhylester* ist schon zweimal polarisiert worden: von Cohen und Whiteley[1]) und von Mc Kenzie[2]). Die ersteren bestimmten $[\alpha]_D^{15,5} = -181{,}7^0$, der letztere $[\alpha]_D^{19,7} = -92{,}8$. Der von uns gefundene Wert

Ohne Benzol . .	$[\alpha]_D^{20} = -94{,}13^0$;	$\lambda\,\alpha = 654{,}4\ \mu\mu$
In Benzol . . .	$[\alpha]_D = 91{,}66^0$;	$\lambda\,\alpha = 648{,}2\ \mu\mu$

stimmt mit dem von Mc Kenzie erhaltenen gut überein.

[1]) Cohen u. Whiteley, Journ. chem. soc. **1901**, 1309.
[2]) Mc Kenzie, Journ. chem. soc. **1905**, 1380.

Digitized by Google

Die Messung der Rotationsdispersionskurve ergab Zahlen, die mit der Theorie Hand in Hand gehen. Im Brenztraubensäureester haben wir einen α-Ketoester, d. h. die optisch wirksame Acetylgruppe ist *direkt* mit der Carboxylgruppe verbunden (Acetylameisensäureester)[1].) Deshalb erhalten wir eine solch hohe spezifische Drehung, die bedeutend größer ist als beim Acetessigester, wo noch eine CH_2-Gruppe dazwischen geschoben ist. Aus dem gleichen Grunde finden wir, daß die charakteristische Wellenlänge etwas (35 $\mu\mu$) nach Blau verschoben ist.

Beim *Benzalbrenztraubensäurementhylester* (Cinnamoylameisensäureester) ist die Wirkung der ungesättigten Benzalgruppe und der conjugierten Doppelbindungen sehr deutlich sichtbar.

$C_6H_5.CH{=}CH{-}CO{-}COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -56{,}54^0$; $\lambda\alpha = 620{,}7$

Die spezifische Drehung hat um beinahe 40° abgenommen, während die Kurve durch eine Verlegung von $\lambda\alpha$ um 30 $\mu\mu$ nach Blau ziemlich verschoben wurde.

Auch dieses Benzalderivat hat eine komplexe Rotationsdispersion, wie sich beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 deutlich zeigt (Tabelle IV). Wie schon oben bemerkt, besitzen alle bisher untersuchten optisch aktiven Benzalderivate von Ketonen oder Ketoestern diese Anomalie in Benzollösung, leider konnte bisher kein in Substanz flüssiges Benzylidenderivat dargestellt werden, um damit festzustellen, ob diese Anomalie lediglich dem Einflusse des als Lösungsmittel dienenden Benzols zuzuschreiben ist. Immerhin muß bemerkt werden, daß z. B. das optisch aktive Amylaceton in alkoholischer Lösung dieselbe Anomalie aufweist, wie in benzolischer, während es in Substanz, als Flüssigkeit, kaum anomal polarisiert, demnach könnte das Verhalten der Benzalderivate wenigstens teilweise auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückgeführt werden.

[1]) Hilditsch, Journ. chem. soc. **99**, 224 (1911).

Digitized by Google

XIII. Zum Schluß wurde noch von zwei bekannten Menthylestern, vom *Phenylpropiolsäurementhylester* und vom *Cyanessigsäurementhylester*, die Rotationsdispersionskurve aufgenommen, um zu erfahren, ob die dreifache Bindung oder die Cyangruppe einen störenden Einfluß auf ein optisch aktives Kohlenstoffatom ausüben.

$C_6H_5-C\equiv C-COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -72{,}56°$	$\lambda\alpha = 669{,}4$
$CN-CH_2-COOC_{10}H_{19}$	$[\alpha]_D = -80{,}92°$	$\lambda\alpha = 680{,}3$

Wie man sieht, hat die CN-Gruppe keinen, die dreifache Bindung nur einen geringen Einfluß auf die Lage und die Form der Kurve.

Wie schon früher festgestellt worden ist, besitzt *Phenylpropiolsäurementhylester* ein etwas geringeres Drehungsvermögen als *Zimtsäureester*.

Zusammenfassung.

Der *Einfluß des Lösungsmittels* auf die Form der Kurve der Rotationsdispersion ist bei den hier untersuchten Substanzen sehr unbedeutend, mit Ausnahme des Acetessigsäureesters selbst und wahrscheinlich auch der Benzalverbindungen, bloß die spez. Drehung wird in verschiedener Weise durch Benzol beeinflußt.

Von der *Acetbernsteinsäure* ließen sich 3 Menthylester darstellen, ihr Drehungsvermögen steht gut im Einklang mit den Konstitutionsformeln.

Die Einführung des *Diphenylmethanrestes* in Acetessigsäurementhylester bewirkt die Entstehung zweier optischer Formen, weil Menthol hier eine sterische Spaltung der racemischen (Diphenylmethyl)-acetessigsäure hervorrief. Beide Formen, die (d + l) und die (l + l) Form, drehen nach links, die aktive Säure hat nur eine geringe Eigendrehung. Die Kurven der Rotationsdispersion der beiden Verbindungen verlaufen ganz verschieden, $\lambda\alpha$ und λ_0^2 weichen stark ab von den normalen für Menthylester geltenden Zahlen. Die (d + l)-Form zeigt keine totale, aber eine komplexe Anomalie $\left(\frac{1}{[\alpha]} f\lambda^2\right.$ gibt keine

Digitized by Google

gerade Linie) $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ ist sehr klein, 1,77. Die stark drehende (l + l)-Form dispergiert normal, $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}01$, ebenso die inaktive Säure.

Bei der Synthese des *Benzylacetessigesters* konnte eine stark linksdrehende, die (l + l)-Form erhalten werden, daneben eine niedriger schmelzende, welche für das Gemisch von gleich viel (l + l) und (d + l)-Form gehalten wird. Die optisch aktiven Benzylacetessigsäuren müssen eine starke Eigendrehung besitzen. Beide Formen dispergieren normal; besteht die (d + l)-(l + l)-Form aus gleich viel Teilen der beiden Komponenten, so ließe sich die Rotationsdispersionskurve für die (nicht bekannte) Rechts-Form berechnen, sie wäre dann stark komplexe anomal.

Der schon von Rupe und Wild beschriebene (*Phenylmethyl*)-*methylacetessigester* ist eine durch sterische Spaltung entstandene stark drehende Links-Form, die Rotationsdispersion ist normal, aber die Kurve ist stark verschoben.

Auch der *Diacetylessigester*, bei welchem eine weitgehende Enolisierung zu erwarten steht, besitzt eine stark verschobene Kurve und in Benzollösung beginnende komplexe Anomalie der Rotationsdispersion.

Während *Benzoylessigester* in jeder Beziehung sich normal verhält, besitzt der *Dibenzoylessigester* eine stark verschobene Kurve ($\lambda\alpha$ ist um etwa 40 $\mu\mu$ verschoben, λ_0^2 um 3 Einheiten in der ersten Stelle vermindert), dagegen erhält man beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 eine gerade Linie und keine Kurve.

Beim *Phenylbenzoylessigester* konnte polarimetrisch das Vorhandensein der Keto- und der Enolform nachgewiesen werden. Beide haben in Benzollösung starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion.

Brenztraubensäureester dispergiert normal, starke spez.

Digitized by Google

Drehung, direkter Einfluß der CH_3CO-Gruppe. Relative Anomalie.

Benzalverbindungen (Benzalacetessigester, Benzalbenzoylessigester, Benzalbrenztraubensäureester) zeigen alle beträchtliche Unregelmäßigkeiten, in Benzollösung komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. Die Häufung der ungesättigten Gruppen kann hier einen bemerkenswerten Einfluß ausüben, indessen läßt sich die Frage vorläufig noch nicht sicher beantworten, ob hier nicht auch in erster Linie ein Einfluß des Lösungsmittels anzunehmen ist.

Die Ester der β-Ketonsäuren mit Menthol besitzen eine Konstitution, welche ihre Rotationsdispersion nahe an die Grenzen des normalen Verhaltens rückt: (Einfluß der Gruppe $—CO—CH_2—CO—$). Daher bewirkt der Eintritt irgendeiner ungesättigten Gruppe oft recht bedeutende Störungen der Rotationsdispersion von einer Größe, wie wir sie bisher noch nicht beobachtet haben.

Auf Grund der letzten Abhandlungen (von Abhandlung VII an), besonders der Arbeit von Akermann (Nr. XI), kann jetzt die Behauptung zur Diskussion gestellt werden, daß wir *vier Klassen von anomaler Rotationsdispersion* bei optisch aktiven organischen Körpern kennen.

1. *Totale Anomalie* eines Gemisches zweier mit verschiedenen Vorzeichen drehenden Substanzen (Biot). Extramolekulare Dispersionsanomalie nach Tschugaeff.

2. *Totale Anomalie* einer Verbindung, welche zwei verschiedene asymmetrische Komplexe enthält, von denen das eine rechts-, das andere links-drehend ist. Intramolekulare Dispersionsanomalie nach Tschugaeff.

3. Die Kurve der Rotationsdispersion verläuft weder über ein Maximum, noch ein Minimum, noch nähert sie sich einer Horizontalen, aber $\lambda\alpha$ und λ_o^2 sind stark von den Normalzahlen verschoben, beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 entstehen keine geraden, sondern gekrümmte oder

Digitized by Google

Zickzacklinien. (*Komplexe Rotationsdispersion von* Lowry und Dixon.)

4. Anscheinend normaler Verlauf der Kurve, $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 gibt gerade Linien, aber $\lambda\alpha$ und λ_o^2 weichen stark (ersteres wenigstens um $\pm 15\,\mu\mu$) von den für die betreffende Körperklasse geltenden Normalzahlen ab. (*Relative Anomalie*).

Bisher wurde angenommen, daß ein kleines $\lambda\alpha$ einer steileren Kurve der Rotationsdispersion entspricht, ein größeres $\lambda\alpha$ einer flacheren, ersteres findet sich allgemein bei ungesättigten, letzteres bei mehr gesättigten Verbindungen oder auch, wenn stärkere Störungen vorliegen. Auf Grund der Berechnungen von Hrn. Akermann[1]) dürfte das Problem aber vermutlich so angefaßt werden: Weichen $\lambda\alpha$ und λ_o^2 von den Normalzahlen stark ab, dann ist die rechtwinklige Hyperbel der Kurve der Rotationsdispersion aus der normalen Lage verschoben. Ist nämlich $\lambda\alpha$ groß, so ist λ_o^2 klein, d. h. die Hyperbel ist nach *rechts* verschoben und der flache — rote — Teil der Kurve kommt in den polarimetrischen Meßbereich. Ist umgekehrt $\lambda\alpha$ klein, so ist λ_o^2 groß, die Hyperbel ist nach *links* verschoben und der steilere Teil der Kurve, gegen das violette Ende hin, gelangt in den Meßbereich.

Im Grunde bleibt natürlich die Schlußfolgerung für die Praxis dieselbe. Ist diese Verschiebung der Hyperbel der graduell letzte und feinste Ausdruck einer durch konstitutive Einflüsse bedingten Veränderung des optischen Drehungsvermögens? Finden wir darin einen Maßstab für die Größe dieses Einflusses? Wir zweifeln nicht daran, daß beide Fragen im bejahenden Sinne zu beantworten sind. Während die Gründe für die komplexe Anomalie, wie sie unter 3. charakterisiert ist, stets leicht zu übersehen sind — fast in allen Fällen haben wir es dort mit starken Häufungen ungesättigter Gruppen zu tun — so sind sie hier bei der letzten Stufe

[1]) Vgl. Abhandl. XI.

Digitized by Google

der anomalen Rotationsdispersion häufig von feinerer Art, und es wird hauptsächlich das Arbeitsziel der nächsten Zeit bilden, durch genaue Sichtung des schon vorhandenen Materials und durch Darstellung neuer optisch aktiver Verbindungen von genau bekannter Konstitution die Gründe und Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche für diese vierte, subtilste Art der Anomalie maßgebend sind. Denn hier besonders werden wir Aufklärungen zu erwarten haben über den Zusammenhang von Konstitution und optischem Drehungsvermögen.

Nachtrag während der Korrektur.

In dem mir soeben zugekommenen Aprilhefte des Journal of the chemical society findet sich eine wertvolle Arbeit von M. Lowry und H. H. Abram[1]) über Rotationsdispersion in der Reihe der Terpene, in welcher die Autoren auf unsere früheren Messungen Bezug nehmen, sowie auf die Berechnungen von A. Hagenbach. Bei der Besprechung der anomalen Rotationsdispersion sagen sie am Schlusse: „Es wäre wirklich ein Unglück, wenn Substanzen von vollständig normaler Rotationsdispersion als „relativ anomal" bezeichnet werden, wenn sie zufälligerweise sich ein wenig von ihren Homologen unterscheiden, und es ist zu hoffen, daß diese unnötige und mißverständliche Bezeichnung verlassen wird."

Lowry und Abram verstehen unter der nach ihnen nicht vorhandenen und nicht berechtigten Anomalie den von uns als vierten Grad der anomalen Rotationsdispersion bezeichneten Fall. Man wird aber bei flüchtiger Durchsicht des bisher aus unserem Laboratorium veröffentlichten Materiales wenigstens ein Dutzend Körper finden, bei welchen $\lambda\alpha$ um 15—60 $\mu\mu$, λ_o^2 bis 5 Einheiten in der ersten Stelle von den für die betreffende Körperklasse geltenden Normen abweichen[2]), ohne daß „komplexe Anomalie" vorliegt. Es handelt sich dabei,

[1]) Journ. chem. soc. **115**, 300 (1919).

[2]) Weitere Beiträge hoffen wir bald bringen zu können.

Digitized by Google

worauf besonders hingewiesen sei, nicht um bloße Zufälligkeiten, sondern immer um Substanzen, in welchen wegen der Anwesenheit ungesättigter Gruppen Störungen erwartet werden konnten. Wir haben es hier oft um recht beträchtliche Verschiebungen der Kurven-Hyperbel zu tun (wobei die Form der Kurve sich nicht zu ändern braucht!) und es scheint mir doch ausgeschlossen zu sein, daß man derartige Rotationsdispersionen als vollständig normale betrachten darf. Im Gegenteil, gerade diese Fälle der subtilsten Anomalie scheinen mir die interessantesten zu sein, und gerade hier haben wir weiter zu arbeiten. Denn daß durch *starke* Häufungen von ungesättigten Gruppen beträchtliche Anomalien fast immer hervorgerufen werden, welche unserem dritten Grade der anomalen Rotationsdispersion entsprechen (in vielen Fällen verbunden mit einer bedeutenden Herabminderung der spez. Drehung), bedarf nachgerade keiner neuen Beweise mehr. Ich kann also die Hoffnung von Lowry und Abram nicht teilen, daß diese vierte Art der anomalen Rotationsdispersion verschwinden wird. Dafür ist es mir ganz gleichgültig, welche Bezeichnungen man auf diesem Gebiete einführt. Ich möchte mir den Vorschlag erlauben, die unter Fall 3. beschriebene Anomalie mit Lowry und Dixon als *„komplexe Rotationsdispersion“*, den vierten Fall als *„relativ anomale Rotationsdispersion“* zu bezeichnen. In Zukunft werde ich mich dieser Ausdrücke bedienen. H. Rupe.

Experimentelles.

Cyanessigsäurementhylester, $CN.CH_2.COO.C_{10}H_{19}$.

Der Körper ist schon von verschiedenen Autoren[1]) dargestellt worden, wir geben hier unser Verfahren, das sich etwas von den früher benützten unterscheidet. Versucht man, Cyanessigsäureäthylester durch Erhitzen mit

[1]) Bowack nnd Lapworth, Journ. chem. soc. 85, 43 (1904). Tschugaeff, Zentralblatt **1902**, II. 1238.

Digitized by Google

Menthol in den Menthylester zu verwandeln, so beobachtet man bei 170° eine schwache Entwicklung von Methylalkohol, dabei bildet sich aber viel Blausäure. Bei der Destillation unter 8 mm Druck wurden neben 5 g reinem Menthol aus 17 g Cyanessigester 19 g einer von 81—83° übergehenden Fraktion erhalten, welche krystallisierte, offenbar aber noch viel Menthol enthielt, eine Reinigung war weder durch Destillation, noch durch Umkrystallisieren möglich. Dagegen ließ sich aus dem letzten Rückstande von der Destillation durch Umkrystallisieren aus Alkohol ein feine Nadeln vom Schmelzp. 83° bildender Körper in kleiner Menge erhalten, er konnte später als der gewünschte Ester erkannt werden. Ein etwas besseres, wenn auch noch sehr unbefriedigendes Ergebnis lieferte die direkte Synthese. Dazu wurden 12 g Chloressigsäurementhylester und 3,5 g fein gepulvertes Cyankalium in 20 ccm Methylalkohol während 4 Stunden gekocht, auch diesmal entwich viel Blausäure. Bei der Destillation unter 10 mm konnten 1,5 g einer bei 155—160° übergehenden Fraktion erhalten werden, nach dem Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus Alkohol bildete der Körper feine weiße Nadeln, welche bei 83,5° schmolzen, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol.

0,1687 g gaben 0,4322 CO_2 und 0,1448 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_2N$	Gef.
C	69,89	69,87
H	9,48	9,60
N	6,27	6,15

Polarisation: In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. $d^{20}_4 = 0{,}8886$ l = 1,0 dm.

	C	D	Hg[1])	F
α^{20}	− 5,70°	− 7,19°	− 8,46°	− 10,98°
$[\alpha]^{20}$	− 64,15°	− 80,92°	− 95,21°	− 123,57°
$[M]^{20}$	− 143,17°	− 180,60°	− 212,50°	− 275,80°

[1]) Die grüne Quecksilberlinie $\lambda = 546{,}3$.

Digitized by Google

Phenylpropiolsäurementhylester, $C_6H_5.C{\equiv}C.COO.C_{10}H_{19}$.

Der Ester wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt, nur wurde das Säurechlorid unter Verwendung von Phosphorpentachlorid erhalten. Feine verfilzte weiße Nadeln, Schmelzp. 63—64°.

Polarisation: In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8917 l = 1,0 dm.

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 5,11°	− 6,47°	− 7,66°	− 9,98°
$[\alpha]^{20}$	− 57,31°	− 72,56°	− 85,90°	− 111,92°
$[M]^{20}$	− 162,96°	− 206,23°	− 244,13°	− 318,08°

Äthylacetessigsäurementhylester.

Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung sind schon früher beschrieben worden.

p = 10,0		C	D	Hg	F
d_4^{20} = 0,9650	α^{20}	− 24,41°	− 30,81°	− 36,48°	− 47,48°
l = 0,5 dm	$[\alpha]^{20}$	− 50,59°	− 63,85°	− 75,60°	− 98,39°
	$[M]^{20}$	− 135,68°	− 171,25°	− 202,77°	− 263,89°

Diäthylacetessigsäurementhylester.

Diäthylacetessigsäureäthylester läßt sich nicht mit Menthol zum Menthylester umsetzen, wir erhielten den gesuchten Körper auf folgendem Wege: Eine Mischung von 1,8 g Natrium in 30 ccm Alkohol, 21 g Äthylacetessigsäurementhylester und 10 g Bromäthyl kochten wir 4 Stunden lang, nach dem Aufarbeiten gewannen wir den Menthylester als zähe, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 161° unter 9,5 mm, seine Lösung in Alkohol gibt mit Ferrichlorid nach wenigen Sekunden eine olivgrüne Färbung.

0,1856 g gaben 0,4965 CO_2 und 0,1788 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{32}O_3$	Gef.
C	72,90	72,96
H	10,88	10,78

Digitized by Google

p = 100,0		C	D	Hg	F
d_4^{20} = 0,9638	α^{20}	− 21,37°	− 26,83°	− 31,58°	− 40,65°
l = 0,5 dm	$[\alpha]^{20}$	− 44,35°	− 55,68°	− 65,53°	− 84,35°
	$[M]^{20}$	− 131,39°	− 164,97°	− 194,17°	− 249,94°

p = 10,0		C	D	Hg	F
Benzol	α^{20}	− 3,58°	− 4,50°	− 5,27°	− 6,78°
d_4^{20} = 0,8836	$[\alpha]^{20}$	− 40,39°	− 50,77°	− 59,46°	− 76,50°
l = 1 dm	$[M]^{20}$	− 119,68°	− 150,43°	− 176,17°	− 226,65°

Isopropylacetessigsäurementhylester.

Da nach den von Rupe und Lenziger gemachten Erfahrungen eine Umsetzung des Äthylesters mit Menthol zum Menthylester kaum zu erwarten war, so sollte die Einführung der Isopropylgruppe in den Acetessigsäurementhylester versucht werden. Als eine Lösung von Natrium in Alkol dazu verwandt wurde, war eine Reaktion weder mit Isopropylbromid noch mit Jodid zu erreichen, eine solche trat erst ein, als 25 g des trockenen Natriumsalzes des Menthylesters (das Na-Salz wurde in Äther hergestellt, abgesogen und im Exsikkator getrocknet) mit 17 g Isopropylbromid und 50 ccm Toluol im zugeschmolzenen Rohr während $2^1/_2$ Stunden auf 120 bis 125° erhitzt wurde. Bei der Destillation unter 10,5 mm Druck erhielten wir neben Menthol und 2 g unverändertem Acetessigsäurementhylester eine 7 g betragende Fraktion vom Siedep. 163—165°, welche nochmals, unter 9 mm destilliert, bei 158—159° überging. Der Isopropylacetessigsäurementhylester ist eine klare Flüssigkeit, seine Lösung in Alkohol gibt mit Ferrichlorid sofort eine Rotfärbung.

0,2530 g gaben 0,6675 CO_2 und 0,2377 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{30}O_3$	Gef.
C	72,28	71,96
H	10,71	10,52

Digitized by Google

Polarisation: A. Ohne Lösungsmittel.

p = 100,0 Proz. d_4^{20} = 0,9603 l = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 23,27°	− 29,41°	− 34,85°	− 45,43°
$[\alpha]^{20}$	− 48,69°	− 61,53°	− 72,91°	− 95,05°
[M]	− 137,39°	− 173,65°	− 205,76°	− 268,24°

B. In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8855 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,19°	− 5,29°	− 6,25°	− 8,12°
$[\alpha]^{20}$	− 47,32°	− 59,74°	− 70,58°	− 91,70°
[M]	− 133,53°	− 168,59°	− 199,19°	− 258,79°

(Diphenylmethyl)-acetessigsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Eine Lösung von 2,3 g Natrium in 35 ccm Alkohol, 13 g Acetessigester und 24,7 g Diphenylbrommethan (dargestellt nach Norris und Thomas durch Bromieren von Diphenylmethan[1])) wurde eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbade erwärmt, dann war die Reaktion gegen Curcuma neutral. Nach Zufügen von Wasser wurde in Äther aufgenommen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum auf 90° erwärmt, wobei unverbrauchter Acetessigester abdestillierte. Der Rückstand erstarrte im Exsikkator zu einem Krystallbrei, vom Flüssigen wurde abgesogen und das Feste auf Ton gestrichen, Ausbeute 7,2 g. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, bildete der reine (Diphenylmethyl)-acetessigsäureäthylester kleine glänzende Säulchen vom Schmelzp. 89—90°.

0,1744 g gaben 0,4930 CO_2 und 0,1071 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_3$	Gef.
C	76,98	77,10
H	6,81	6,87

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2959 (1910).

Digitized by Google

Leicht löslich in Äther, schwieriger in Alkohol und schwer löslich in Benzol und Ligroin. Ferrichlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung, auch beim Kochen, keine Rotfärbung.

Das vom rohen festen Ester abgesogene Öl (18 g) wurde unter 9 mm destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf wurde eine Fraktion vom Siedep. 145—153° erhalten (8,5 g), während ein 4 g betragender fester Rückstand nach dem Umkrystallisieren noch 2,5 g reinen Diphenylmethylacetessigester lieferte. Die Hauptfraktion siedete bei der zweiten Destillation unter 9 mm bei 147,5 bis 148,5°. Es war ein farbloses, schwach kohlenwasserstoffartig riechendes Öl von starker blauer Fluoreszenz. Der Körper erwies sich als das unsymmetrische Diphenyläthan, für welches von Anschütz allerdings ein tieferer Siedepunkt, 145° bei 13 mm, angegeben wird, aber als 3 g der Substanz mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert wurden, konnte bei der Destillation unter vermindertem Drucke eine unter 9,5 mm bei 156—157° übergehende Flüssigkeit erhalten werden, welche auf Animpfen mit einem Kryställchen Benzophenon sofort zu einer weißen harten Masse erstarrte, die alle Eigenschaften jenes Ketones besaß, Schmelzp. 49°.

(Diphenylmethyl)-acetessigsäurementhylester,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ COO.C_{10}H_{19} \end{matrix} .$$

Zuerst versuchten wir, den oben beschriebenen Äthylester durch Erwärmen mit Menthol in den Menthylester zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurden 5,8 g des Äthylesters mit 3,4 g Menthol im Ölbade während 3 Stunden auf 150° erwärmt, wobei in der Tat etwas Alkohol abgespalten wurde. Nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Menthols rieb man den nicht krystallisierenden Rückstand mit dem gleichen Volumen Alkohol an und ließ im Exsikkator über Nacht stehen, er erstarrte dann zu einem festen Krystallbrei. Er wurde, fein ge-

Digitized by Google

pulvert, mit Ligroin geschüttelt, wobei ein großer Teil unlöslich zurückblieb, der sich als unveränderter Äthylester erwies. Das Filtrat dunstete man ein und behandelte den Rückstand noch mehrere Male mit Ligroin in der Weise, daß immer etwa die Hälfte ungelöst zurück blieb, doch gelang es niemals, einen Körper mit scharfem Schmelzpunkte zu erhalten, er schmolz stets von etwa 89—100°. Das konnte darin seinen Grund haben, daß immer noch Äthylester vorhanden war, es war aber auch möglich, daß zwei Körper entstanden waren. Um zu einem Entscheide zu gelangen, versuchten wir die Synthese der gesuchten Verbindung aus Natriumacetessigsäurementhylester, obgleich die Aussichten auf Erfolg nach den beim Äthylester gemachten Erfahrungen nicht eben große waren.

Zunächst wurden 2,1 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, mit 22 g Acetessigsäurementhylester und 22,5 g Diphenylbrommethan vermischt und 5 Stunden bis zur neutralen Reaktion gekocht. Beim Aufarbeiten wurde ein Öl erhalten, das unter vermindertem Drucke destilliert wurde, unter 9 mm ging das meiste bis 149° über (32 g), der zähe Rückstand lieferte nach dem Animpfen mit den oben erwähnten Krystallen einen schmierigen Körper, der nach dem Aufstreichen auf Ton und nachherigem Umkrystallisieren aus Alkohol die gleiche Substanz mit dem unscharfen Schmelzp. 90—100° ergab. Das flüssige Destillat enthielt 3 g Menthol und 28 g eines Gemisches von Acetessigsäurementhylester und unsymmetrischem Diphenyläthan. Wir konnten das auf solche Weise feststellen, daß wir eine Probe mit Semicarbazid behandelten, dabei fiel das Semicarbazon des Acetessigsäurementhylesters aus, aus dem Filtrate davon aber ließ sich dann der Kohlenwasserstoff leicht erhalten. Bei dieser Gelegenheit wurde jenes noch nicht beschriebene *Semicarbazon* genauer untersucht, es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dünnen, großen, weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 146°.

Digitized by Google

0,1822 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 23,5° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{27}O_3N_3$	Gef.
N_2	14,14	14,07

Auf Grund dieser Erfahrungen stellten wir nun reinen Natriumacetessigsäurementhylester in Äther dar und kochten mit der nötigen Menge Diphenylbrommethan, die Temperatur war indessen noch zu niedrig, eine Umsetzung konnte nicht erzielt werden, sie gelang jedoch in Benzol. 2,3 g Natrium, fein gekörnt, wurden in 125 ccm Benzol mit 24 g Acetessigsäurementhylester während 8 Stunden unter beständigem Rühren gekocht, nach dieser Zeit war fast alles Natrium aufgezehrt und eine dicke, gelatinöse Masse entstanden. Nun gab man 25,4 g Diphenylbrommethan, gelöst in 25 ccm Benzol, dazu und kochte unter Rühren 3 Stunden unter Rückfluß. Dann destillierte man das Benzol ab, nahm den Rückstand in Wasser auf und extrahierte mit Äther, nach dem Abdestillieren des Äthers entfernte man das als Verunreinigung vorhandene Menthol durch Wasserdampfdestillation. Die hinterbleibende ölige Masse wurde mit 100 ccm Alkohol angerieben, dabei schieden sich feine Krystallflitter ab (1,8 g), welche nach dem Absaugen und Umkrystallisieren bei 118° schmolzen (Körper A). Beim Eindunsten der Mutterlauge erhielt man zunächst eine größere Menge eines halb erstarrenden Öles, dem später feine Nadeln folgten. Abgetrennt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 90° (Körper B). Die halb erstarrte Mittelfraktion strich man auf Ton und schüttelte sie nach dem Festwerden mit wenig kaltem Alkohol, Körper B löste sich auf, während Körper A zurückblieb. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der Rückstand den Schmelzpunkt 110° zeigte. Lösung und Rückstand behandelte man dann getrennt, nach langwieriger fraktionierter Krystallisation gelang es dann, von jedem der beiden Körper 2—3 g rein zu erhalten.

Digitized by Google

I. *Körper A*, Schmelzp. 118°. 0,2763 g gaben 0,8101 CO_2 und 0,2144 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}O_3$	Gef.
C	79,75	79,96
H	8,43	8,68

II. *Körper B*, Schmelzp. 90°. 0,1604 g gaben 0,4693 CO_2 und 0,1221 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}O_3$	Gef.
C	79,75	79,80
H	8,43	8,52

Polarisation: I. der d-Form (Körper A): In Benzollösung.
p = 10,31 Proz. d_4^{20} = 0,8944 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 3,09°	− 3,83°	− 4,40°	− 5,48°
$[\alpha]^{20}$	− 33,83°	− 41,94°	− 48,18°	− 60,00°
$[M]^{20}$	− 137,45°	− 170,37°	− 195,72°	− 243,76°

II. l Form (Körper B): In Benzollösung.
p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8918 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,56°	− 5,81°	− 6,96°	− 9,27°
$[\alpha]^{20}$	− 51,13°	− 65,15°	− 78,04°	− 103,94°
$[M]^{20}$	− 207,73°	− 264,68°	− 317,15°	− 422,30°

III. (d + l)-Form: In Benzollösung.[1])
p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8940 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 3,81°	− 4,80°	− 5,66°	− 7,37°
$[\alpha]^{20}$	− 42,62°	− 53,69°	− 63,31°	− 82,43°
$[M]^{20}$	− 173,13°	− 218,12°	− 257,20°	− 334,90°

Benzylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3.CO.CH.COO.C_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad\quad

produkt unterwarf man einer sorgfältigen lange wiederholten fraktionierten Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther (40—60°). Schließlich wurden 2 g eines konstant bei 68° schmelzenden Körpers erhalten, offenbar lag hier eine reinere Verbindung vor, als die früher dargestellte, da eine beträchtlich höhere optische Drehung festgestellt wurde. Wir haben es hier mit dem reinen Menthylester der l-Benzylacetessigsäure zu tun.

Polarisation der l-Form: In Benzollösung.
p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8910 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 8,38°	− 10,80°	− 12,98°	− 17,53°
$[\alpha]^{20}$	− 94,05°	− 121,21°	− 145,67°	− 196,73°
$[M]^{20}$	− 310,54°	− 400,22°	− 481,00°	− 649,62°

Wenn man den rohen Benzylacetessigsäurementhylester in einem lauwarmen Gemisch von Eisessig und Alkohol löst, so erhält man beim Abkühlen einen vollkommen einheitlichen, in Nadeln krystallisierenden Körper. Er zeigt, auch nach mehrfachem Umkrystallisieren, immer den gleichen Schmelzpunkt von 48—51°. Es lag die Vermutung nahe, dieser unscharf schmelzende Körper sei ein Gemisch von gleichen Teilen d- und l-Form des Benzylacetessigsäurementhylesters. Er wurde deshalb polarisiert.

Polarisation der vermutlichen (d+l)-Form (Schmelzp. 48—51°):
Benzollösung. p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8911 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 3,87°	− 4,91°	− 5,81°	− 7,56°
$[\alpha]^{20}$	− 48,43°	− 55,10°	− 65,20°	− 85,85°
$[M]^{20}$	− 143,41°	− 181,95°	− 215,30°	− 283,48°

Da diese Zahlen alle mit der Theorie gut übereinstimmen, mag es gerechtfertigt sein, den Körper vom Schmelzp. 48—51° als die (d + l)-Form anzusprechen.

Digitized by Google

Leider war es trotz vieler Versuche unmöglich, die d-Form von der l-Form zu trennen und rein zu erhalten. Da man nun annehmen darf, daß auch hier, wie beim Diphenylmethylacetessigsäurementhylester (s. d.), die Drehung der (d + l)-Form genau das Mittel bildet zwischen der der d- und der l-Form, so läßt sich die Rotationsdispersion für die d-Form aus den beiden obigen Polarisationen berechnen.

Polarisation der d-Form (berechnet):

	C	D	Hg	F
$[\alpha]^{20}$	+ 7,19°	+ 11,01°	+ 15,27°	+ 25,03°

Benzalacetessigsäurementhylester,

$$CH_3.CO.C(=CH.C_6H_5).COOC_{10}H_{19}$$

Benzalacetessigsäurementhylester, der sich durch eine besonders kleine optische Drehung auszeichnet, wurde schon von Lapworth und Hann[1]) sowie von Rupe und Lenzinger untersucht. Wir nahmen das Studium dieser Substanz wieder auf, um ihre Rotationsdispersion kennen zu lernen, statt aber die Kondensation von Benzaldehyd mit dem Acetessigester vermittelst Piperidin vorzunehmen, benützten wir diesmal Chlorwasserstoff. Sättigt man ein Gemenge von je einem Molgew. Aldehyd und Ester ohne Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas, dann erstarrt die Mischung nach dreistündigem Stehen zu einer harten Masse, läßt man sie fein zerrieben im Vakuum über Ätzkalk stehen, um überschüssigen Chlorwasserstoff zu entfernen, so erhält man beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol Blättchen, welche identisch sind mit der gewünschten Benzalverbindung, daneben feine Nadeln, die aus dem *Anlagerungsprodukte von Chlorwasserstoff* an jenen Körper bestehen. Man erhält dieses quanti-

[1]) Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **1904**, 55.

Digitized by Google

tativ, wenn man die Kondensation mit Salzsäure unter Kühlung mit Eiskochsalzgemisch vornimmt.

0,1253 g gaben 0,0484 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{29}O_3Cl$	Gef.
Cl	9,72	9,78

Die schönen, glänzenden Nadeln dieses Hydrochlorides schmelzen bei 118°; führt man das Schmelzen im Vakuum aus, so bildet sich in theoretischer Ausbeute die Benzalverbindung. Claisen und Mathews[1]) stellten das analoge Hydrochlorid des Äthylesters dar, dieses gibt schon an feuchter Luft Salzsäure ab, während das Menthylderivat diese Erscheinung nicht zeigt.

Polarisation: In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8932 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 0,73°	− 0,98°	− 1,22°	− 1,92°
$[\alpha]^{20}$	− 8,17°	− 10,97°	− 13,66°	− 21,27°
$[M]^{20}$	− 26,82°	− 36,01°	− 44,83°	− 69,81°

Acetylacetessigsäurementhylester (*Diacetessigsäurementhylester*),

$$CH_3.CO.CH.COOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad\quad

In alkoholischer Lösung gibt der Ester mit Ferrichlorid sofort eine tief gelbrote Färbung, in Alkalien ist er leicht löslich, schüttelt man ihn mit konzentrierter, wäßriger Kupferacetlösung, so entsteht sogleich ein krystallinisches, hellblaues Kupfersalz.

0,2286 g gaben 0,5718 CO_2 und 0,1937 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{26}O_4$	Gef.
C	68,03	68,21
H	9,29	9,48

Polarisation: A. Ohne Lösungsmittel.

p = 100,0 Proz. d_4^{20} = 1,0239 l = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 31,48°	− 40,73°	− 49,32°	− 67,23°
$[\alpha]^{20}$	− 61,49°	− 79,56°	− 96,34°	− 131,32°
$[M]^{20}$	− 173,52°	− 224,51°	− 271,86°	− 370,58°

B. In Benzollösung

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8912 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,62°	− 5,96°	− 7,19°	− 9,86°
$[\alpha]^{20}$	− 51,84°	− 66,88°	− 80,68°	− 110,64°
$[M]^{20}$	− 146,29°	− 188,73°	− 227,67°	− 312,22°

Versuche zur Darstellung des Benzoylacetessigsäurementhylesters,

$$CH_3.CO.CH.COOC_{10}H_{19}$$
$$CO.C_6H_5$$

Zuerst sollte versucht werden, aus dem Äthylester mit Menthol den Menthylester zu erhalten, zu diesem Zwecke wurden 26 g des nach Claisen[1]) dargestellten und durch das Kupfersalz gereinigten Benzoylacetessigsäureäthylesters mit 20 g Menthol mehrere Stunden auf 130—135° erwärmt, dabei konnte das Abdestillieren von Alkohol und von Essigsäureäthylester, die offenbar größere

[1]) Claisen, diese Annalen **291**, 68 (1896).

Digitized by Google

Mengen von Menthol enthielten, beobachtet werden. Als von einem Teile dieses Reaktionsproduktes eine Destillation unter vermindertem Drucke vorgenommen wurde, konnte neben einem aus Menthol bestehenden Vorlaufe eine dicke, bei 210—213° unter 9 mm Druck übergehende, nicht krystallisierende Flüssigkeit erhalten werden, im Kolben blieb ein ziemlich beträchtlicher Rückstand, der sich als *Benzoyldehydracetsäure*[1]) erwies. Das ganze Produkt der Einwirkung von Menthol auf den Äthylester wurde jetzt mit verdünnter eiskalter Natronlauge geschüttelt, um unveränderten Äthylester zu entfernen, dann wurde mit Wasserdampf destilliert, um Menthol abzutreiben. Mit diesem destillierte aber noch ein bei 205—210° siedendes Öl über, durch Verwandlung in sein schön krystallisierendes, bei 198° schmelzendes Semicarbazon konnte es als *Acetophenon* erkannt werden. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Hochvakuum der Gädepumpe unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck destilliert, dabei wurden 15 g einer konstant bei 140° übergehenden dicken, nach Acetophenon riechenden Flüssigkeit gewonnen. Die Analysen dieser Substanz stimmten genau auf die Formel des *Benzoylessigsäurementhylesters.*

0,2002 g gaben 0,5542 CO_2 und 0,1593 H_2O.
0,2181 g „ 0,6038 CO_2 „ 0,1689 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_3$	Gef.	
C	75,45	75,50	75,50
H	8,67	8,67	8,90

In üblicher Weise mit Semicarbazidchlorhydrat in Reaktion gebracht, lieferte die Verbindung ein schön krystallisierendes *Semicarbazon* von der Zusammensetzung des Benzoylessigsäurementhylester-Semicarbazons, es schmilzt bei 167°. (Vgl. Rupe und Lenzinger, dort wird der Schmelzp. 163° angegeben.)

---

[1]) Bacyer und Perkin, Ber. d d. chem. Ges. 17, 63 (1884).

Digitized by Google

0,1870 g gaben 20,00 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_3N_3$	Gef.
N_2	11,72	12,06

Als nun das ölige Produkt mit einem Krystall von Benzoylessigsäurementhylester angeimpft wurde, erstarrte das Ganze zu einer harten Krystallmasse, es lag also jener Ester in ganz reiner Form vor. Eine größere Reihe von Versuchen, welche zum Zwecke hatten, aus *Natriumacetessigsäurementhylester* und Benzoylchlorid, oder aus *Natriumbenzoylessigester* und Acetylchlorid unter verschiedenen Bedingungen zum Ziele zu gelangen, war erfolglos; ohne darauf weiter einzugehen sei festgestellt, daß es uns nicht gelang, den gesuchten Benzoylacetessigsäurementhylester darzustellen.

Benzoylessigsäurementhylester, $C_6H_5.CO.CH.COO.C_{10}H_{19}$.

Diese Verbindung wurde nach der von Rupe und Lenzinger benützten Methode erhalten. Die Polarisation der Benzollösung durfte erst nach 12stündigem Stehen ausgeführt werden, um sicher zu sein, daß die optische Drehung, welche in dieser Lösung anfangs etwas zunimmt, konstant geworden war.

Polarisation: In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8930 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,55°	− 5,75°	− 6,80°	− 8,92°
$[\alpha]^{20}$	− 50,95°	− 64,39°	− 76,15°	− 99,89°
$[M]^{20}$	− 153,98°	− 194,60°	− 230,13°	− 301,87°

Benzalbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH.C_6H_5}{\overset{\displaystyle \|}{C}}.COO.C_{10}H_{19}$$

Der Ester wurde nach dem Verfahren von Rupe und Lenzinger dargestellt, wir konnten die damals angegebenen Eigenschaften bestätigen.

Digitized by Google

Polarisation: In Benzollösung.
p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8955 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 5,53°	− 7,04°	− 8,39°	− 11,09°
$[\alpha]^{20}$	− 61,75°	− 78,62°	− 93,69°	− 123,84°
$[M]^{20}$	− 240,97°	− 306,76°	− 365,59°	− 483,23°

Styrylbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5.CO.CH.COO.C_{10}H_{19}}{\overset{\displaystyle CH_2.CH=CH.C_6H_5}{|}}$$

Durch Einwirkung von Styrylbromid auf Natriumbenzoylessigsäurementhylester gelang es früher Rupe und Lenzinger, zwei stereoisomere Verbindungen zu erhalten, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Gasolin getrennt werden konnten, die schwerer lösliche zeigte den Schmelzp. 102—103°, während die leichter lösliche bei 77° schmolz. Trotz aller Bemühungen gelang es diesmal nicht, die zweite Substanz in genügender Reinheit zu erhalten, immer wurden, auch nach 10 bis 12maliger Behandlung mit Gasolin, Körper mit unscharfem Schmelzpunkte erhalten, welche die von Rupe und Lenzinger gefundene optische Drehung nicht besaßen. Aus diesem Grunde mußte schließlich auf die Bestimmung der Rotationsdispersion des niedrig schmelzenden Isomeren verzichtet werden. Es ist möglich, daß bei Anwendung sehr großer Mengen von Ausgangsmaterial das Ziel erreicht worden wäre, doch ist das zur Zeit nicht möglich.

Polarisation der l-Form: In Benzollösung.
p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8945 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 6,03°	− 7,70°	− 9,14°	− 12,14°
$[\alpha]^{20}$	− 67,41°	− 86,08°	− 102,18°	− 135,71°
$[M]^{20}$	− 281,97°	− 360,06°	− 427,40°	− 567,68°

Digitized by Google

Phenylbenzoylessigsäurementhylester,

$C_6H_5.CO.CH.COOC_{10}H_{19}$
C_6H_5

Zu der früher mitgeteilten Darstellungsweise[1]) ist nichts weiteres hinzuzufügen.

Polarisation: A. In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8957 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	+ 1,23°	+ 1,89°	+ 2,56°	+ 4,47°
$[\alpha]^{20}$	+ 13,73°	+ 21,10°	+ 28,58°	+ 49,91°
$[M]^{20}$	+ 51,94°	+ 89,81°	+ 108,10°	+ 188,65°

B. In Alkohollösung (mit 1 Tropfen Piperidin).

p = 1,0845 Proz. d_4^{20} = 0,7983 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 0,38°	− 0,51°	− 0,65°	− 0,81°
$[\alpha]^{20}$	− 43,89°	− 58,91°	− 75,08°	− 93,57°
$[M]^{20}$	− 166,01°	− 222,80°	− 283,96°	− 353,88°

Dibenzoylessigsäurementhylester (Benzoylbenzoylessigsäurementhylester),

$C_6H_5.CO.CH.COO.C_{10}H_{19}$
$CO.C_6H_5$

Eine Lösung von 13 g Benzoylessigsäurementhylester in 100 ccm Äther wurde mit 1,1 g fein gekörntem Natrium gekocht bis zum vollständigen Verschwinden des Metalles. Sodann wurden 6 g Benzoylchlorid dazu gefügt, worauf noch $^1/_2$ Stunde gekocht wurde. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet; als der Äther abdestilliert war, erstarrte der Rückstand zu einem Krystallbrei. Zum Umkrystallisieren löste man in heißem Alkohol und kühlte mit Eis ab, der Dibenzoylessigester fiel in feinen, weißen ver-

[1]) Diese Annalen 395, 101 (1913).

Digitized by Google

filzten Nädelchen aus, sie schmolzen bei 138,5—139°. Die Ausbeute läßt sehr zu wünschen übrig (6 g), viel ölige Nebenprodukte waren entstanden.

Der Ester ist in Äther, Benzol, Benzin und Alkohol ziemlich schwer löslich, seine alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbrote Färbung.

0,1798 g gaben 0,5054 CO_2 und 0,1193 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{30}O_4$	Gef.
C	76,80	76,66
H	7,45	7,42

Polarisation: In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8975 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,45°	− 5,75°	− 6,90°	− 9,35°
$[\alpha]^{20}$	− 49,58°	− 64,07°	− 76,88°	− 104,18°
$[M]^{20}$	− 201,40°	− 260,24°	− 312,28°	− 423,16°

Acetbernsteinsäuremonomenthylester. 1. α-Ester,

$CH_3—CO.CH.COO.C_{10}H_{19}$
$CH_2.COO.C_2H_5$

Zu einer Lösung von 2,85 g Natrium in 50 ccm Alkohol fügte man 30 g Acetessigsäurementhylester und darauf 15,2 g Chloressigsäureäthylester; sobald auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium ein, und nach 3 Stunden war die Reaktion beendigt.

Man versetzte mit Wasser, nahm das Produkt in Äther auf und trocknete die Lösung über Magnesiumsulfat. Unter 9 mm Druck destillierte der neue Ester erstmalig bei 192—196° über, nach der dritten Destillation siedete er konstant unter demselben Drucke bei 192—195°. Immerhin war zu befürchten, daß bei dieser hohen Siedetemperatur eine leichte Zersetzung eintreten könne, deshalb destillierte man die Verbindung noch einmal im Hochvakuum der Gädepumpe, unter $^1/_{10}$ mm ging der Ester fast vollständig bei 111—112° über.

Digitized by Google

0,1824 g gaben 0,4443 CO_2 und 0,1490 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{30}O_5$	Gef.
C	66,21	66,43
H	9,27	9,12

Polarisation: A. Ohne Lösungsmittel.

p = 100,0 Proz. d_4^{20} = 1,0295 l = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 23,04°	− 29,17°	− 34,61°	− 45,28°
$[\alpha]^{20}$	− 44,76°	− 56,67°	− 67,24°	− 87,97°
$[M]^{20}$	− 146,00°	− 184,85°	− 219,32°	− 286,94°

B. In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. d_4^{20} = 0,8928 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 4,07°	− 5,16°	− 6,07°	− 7,98°
$[\alpha]^{20}$	− 45,59°	− 57,80°	− 67,99°	− 89,38°
$[M]^{20}$	− 148,70°	− 188,53°	− 221,78°	− 291,56°

2. *β-Ester*, $CH_3—CO.CH.COO.C_2H_5$ / $CH_2.COO.C_{10}H_{19}$.

Bei dem Versuche, Chloressigsäurementhylester auf eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigsäureäthylester einwirken zu lassen, konnte der gesuchte Ester nicht erhalten werden, das gelang erst, als aus 13 g Acetessigsäureäthylester und 2,3 Natrium in Benzol Natriumacetessigsäureester dargestellt und mit 22 g Chloressigsäurementhylester in demselben Lösungsmittel 6 Stunden gekocht wurde. Beim Aufarbeiten konnten bloß 13 g eines Rohproduktes erhalten werden, welches unter 12 mm von 200—202° überging, die weitere Reinigung wurde im Hochvakuum vorgenommen, wobei der Ester unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck von 116—117° überdestillierte. Farbloses, dickliches Öl, leicht löslich in Alkalien, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunrot.

Digitized by Google

0,1848 g gaben 0,4470 CO_2 und 0,1517 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{30}O_5$	Gef.
C	66,21	65,98
H	9,27	9,19

Polarisation: A. Ohne Lösungsmittel.

p = 100,0 Proz. $d_4^{20} = 1{,}0267$ l = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 19,90°	− 25,05°	− 29,49°	− 38,00°
$[\alpha]^{20}$	− 38,77°	− 48,80°	− 57,45°	− 74,02°
$[M]^{20}$	− 126,45°	− 159,18°	− 187,39°	− 241,46°

B. In Benzollösung.

p = 10,0 Proz. $d_4^{20} = 0{,}8916$ l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	− 3,65°	− 4,60°	− 5,41°	− 6,98°
$[\alpha]^{20}$	− 40,94°	− 51,59°	− 60,68°	− 78,29°
$[M]^{20}$	− 133,54°	− 168,30°	− 197,93°	− 255,38°

3. Einwirkung von Menthol auf Acetbernsteinsäurediäthylester: Entstehung von α- und β-Ester (Umsetzungsester).

Erwärmt man 20 g Acetbernsteinsäurediäthylester mit 16 g Menthol während 4 Stunden auf 165—168°, so findet eine reichliche Abspaltung von Alkohol statt. Man destilliert den Rückstand unter vermindertem Drucke, unter 10 mm geht zuerst ein aus unverändertem Äthylester und Menthol bestehender Vorlauf über (12 g), dann folgt die Fraktion der Menthylester von 192—195°. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Destillation zeigte der Körper, ein dickflüssiges Öl, den Siedep. 196—198° unter 10,5 mm. Zur Vorsicht wurde noch einmal im Hochvakuum destilliert, in einem nicht ganz konstanten Vakuum von $^1/_5$—$^1/_{10}$ mm ging der Ester von 123 bis 125° über.

Digitized by Google

Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	λ_o^2
$CH_3-CO-CH_2-COOC_{10}H_{19}$	—	— 69,13°	— 166,04°	1,95	678,9	0,02966
„	Benzol	— 68,08°	— 163,54°	1,95	698,7	0,02299
„	Alkohol	— 70,26°	— 168,76°	1,96	669,6	
$CH_3-CO-CH(C_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 63,85°	— 171,25°	1,94	677,1	3105
$CH_3-CO-C(C_2H_5)_2-COOC_{10}H_{19}$	—	— 55,68°	— 164,97°	1,90	691,0	2106
„	Benzol	— 50,77°	— 150,43°	1,89	690,7	1770
$CH_3-CO-CH(CH_3-CH-CH_3)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 61,53°	— 173,65°	1,95	674,6	3256
„	Benzol	— 59,74°	— 168,59°	1,94	678,2	2905
$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_{10}H_{19}$	—	— 56,67°	— 184,85°	1,96	670,3	3524
„	Benzol	— 57,80°	— 188,53°	1,96	671,2	3158
$CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_{10}H_{19})-COOC_2H_5$	—	— 48,80°	— 159,18°	1,91	687,4	2258
„	Benzol	— 44,50°	— 138,30°	1,91		2228

Digitized by Google

„	Benzol	— 51,59°	— 168,80°	1,91	685,8	2283
„Umsetzungsester“	—	— 55,98°	— 182,61°	1,97	668,5	3628
„	Benzol	— 56,38°	— 183,92°	1,95	672,1	3158
$CH_3-CO-\underset{\displaystyle C_6H_5-CH-C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$[1])	Benzol	— 53,69°	— 218,12°	1,93	679,3	2772
„ d-Form	Benzol	— 41,94°	— 170,37°	1,77	737,8	1787
„ l-Form	Benzol	— 65,15°	— 264,68°	2,01	652,7	7875
$CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$[1])	Benzol	— 55,10°	— 181,95°	1,97	664,9	3623
„ l-Form	Benzol	— 121,21°	— 400,22°	2,09	636,5	5778
$C_6H_5-CO-\underset{\displaystyle CH_2-CH=CH-C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ l-Form	Benzol	— 86,08°	— 360,06°	2,01	653,9	4306
$CH_3-CO-\underset{\displaystyle CO-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$	—	— 79,56°	— 224,51°	2,13	628,4	6544
„	Benzol	— 66,88°	— 188,73°	2,13	627,5	6433
$C_6H_5-CO-CH_2-COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 64,39°	— 194,60°	1,96	670,9	3331
$C_6H_5-CO-\underset{\displaystyle CO-C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 64,07°	— 260,24°	2,10	633,3	6056

[1]) (d + l)-Form.

Digitized by Google

Formel	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	λ_o^2
$CH_3—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 10,97°	— 36,01°	2,60	555,6	0,10086
$C_6H_5—CO—C(=CH—C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 78,62°	— 306,76°	2,00	658,5	0,04305
$C_6H_5—CO—CH(C_6H_5)—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	+ 21,10°	+ 89,94°	3,58	504,7	0,15618
„	Alkohol	— 32,79°		2,37	577,1	
„	Alkoh. u. Pip.	— 58,91°	— 222,80°	2,13	644,4	0,05739
$CH_3—CO—COOC_{10}H_{19}$	—	— 94,13°	— 212,91°	2,02	654,4	4626
„	Benzol	— 91,66°	— 207,35°	2,04	648,2	4764
$C_6H_5—CH=CH—CO—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 56,54°	— 177,64°	2,16	620,7	5071
$C_6H_5.C\equiv C—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 72,56°	— 206,23°	1,95	669,4	3191
$CN—CH_2—COOC_{10}H_{19}$	Benzol	— 80,92°	— 180,60°	1,92	680,3	2552

Digitized by Google

0,2135 g gaben 0,5188 CO_2 und 0,1728 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{30}O_5$	Gef.
C	66,21	66,27
H	9,27	9,27

Polarisation: A. Ohne Lösungsmittel.

p = 100,0 Proz. d_4^{20} = 1,0289 l = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	— 22,71°	— 28,80°	— 34,19°	— 44,74°
$[\alpha]^{20}$	— 44,14°	— 55,98°	— 66,46°	— 86,97°
$[M]^{20}$	— 144,00°	— 182,61°	— 216,79°	— 283,68°

B. In Benzollösung.

p = 9,79 Proz. d_4^{20} = 0,8925 l = 1,0 dm

	C	D	Hg	F
α^{20}	— 3,90°	— 4,93°	— 5,82°	— 7,62°
$[\alpha]^{20}$	— 44,60°	— 56,38°	— 66,56°	— 87,14°
$[M]^{20}$	— 145,49°	— 183,92°	— 217,12°	— 284,26°

Titration einiger Menthylester mit Brom.

Wir haben einige der vorstehend beschriebenen Menthylester mit Brom nach der vortrefflichen Methode von K. Meyer[1]) titriert. K. v. Auwers kommt in seiner letzten sehr ausführlichen und viel neue Gesichtspunkte bietenden Arbeit über die Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen[2]) zu dem Ergebnisse, daß die refraktometrische Methode und die Bromtitration hinsichtlich der Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen im allgemeinen zu den gleichen oder mindestens ähnlichen Ergebnissen führt. Außerdem übt v. Auwers Kritik an der K. H. Meyerschen Methode und bespricht die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Uns interessierte es zunächst nur festzustellen, in welchem

[1]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2720 (1911).
[2]) K. v. Auwers, diese Annalen **415**, 169, 204 (1917).

Digitized by Google

Maße sich der Enolgehalt der Menthylester verschoben hat im Vergleiche zu dem der Äthylester.

Acetessigsäurementhylester	17,37 %	Enol	Äthylester	7,71 %	Enol[1])
Äthylacetessigsäurementhylester	1,69 %	„	„	3,1 %	„
Acetylacetessigsäure	„	72,72 %	„	„	90 %	„
Acetbernsteinsäure	„	0,65 %	„	„	3,7 %	„

Benzoylacetessigsäure- und *Phenylbenzoylessigsäurementhylester* addieren kein Brom.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbindungen;

von *K. v. Auwers.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 24. Juni 1919.)

Die Mitteilungen, die ich vor einigen Jahren[2]) über das in der Überschrift genannte Thema machte, wiesen eine Reihe von Lücken und Unsicherheiten auf, deren Beseitigung erwünscht war. Besonders war ein ergänzendes Studium der *Cyclohexane* erforderlich, um diese gesättigten Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Benzolderivaten, deren physikalische Konstanten inzwischen[3]) gleichfalls genauer untersucht wurden, in zuverlässiger Weise vergleichen zu können. Über die hierbei gemachten Beobachtungen wird im folgenden berichtet.

Die Materialien.

Da mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß die hydroaromatischen Verbindungen je nach der zu ihrer

[1]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2850 (1912).
[2]) Diese Annalen **410**, 287 (1915).
[3]) Diese Annalen **419**, 92 (1919).

Digitized by Google

Darstellung angewandten Methode in raumisomeren Formen mit mehr oder weniger voneinander abweichenden Eigenschaften entstehen, wurde zur Erzielung eines gleichförmigen Materials die Bereitung der einzelnen Substanzen möglichst nach demselben Schema durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial dienten, mit Ausnahme von zwei Fällen, die nach dem Sabatierschen Verfahren dargestellten *Hexahydroderivate der Phenole*; einige dieser Präparate hatte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die Güte für mich herzustellen, wofür ich aufrichtigen Dank sage. Wie frühere Produkte gleicher Herkunft[1]) zeichneten sich diese Substanzen durch hervorragende Reinheit aus, mit Ausnahme des durch Hydrierung von *vic. m-Xylenol* erhaltenen Präparats, aus dem sich weder das 1,3-Dimethylcyclohexanol selber, noch eins seiner Umwandlungsprodukte in reiner Form isolieren ließ. Einer gefälligen Mitteilung der genannten Firma entnehme ich, daß die Hydrierung, die wie üblich bei 180° bis 200° vorgenommen wurde, auffallend langsam verlief, so daß erst nach mehrfachem Durchschicken durch den Apparat ein Produkt erhalten wurde, in dem kein Körper von Phenolcharakter mehr nachweisbar war. Die beiden zum Hydroxyl ortho-ständigen Methyle üben somit eine hemmende Wirkung aus; eine Ermittelung der Bestandteile des entstandenen Mischproduktes war bei der verhältnismäßig geringen Menge, die zur Verfügung stand, nicht möglich.

Da die Bereitung größerer Mengen von reinem *vic*-m-Xylenol umständlich und langwierig ist[2]), wurde von einer Wiederholung des Hydrierungsversuchs vorläufig abgesehen. Leider mußte damit gleichzeitig auf die Gewinnung des *1,2,3-Trimethylcyclohexans*, dessen Unter-

[1]) Vgl. z. B. diese Annalen **410**, 260 (1915).

[2]) Der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und der Firma Kalle u. Co. danke ich verbindlichst für gefällige Überlassung der als Ausgangsmaterial dienenden Xylidingemische.

Digitized by Google

suchung von besonderem Interesse gewesen wäre, verzichtet werden, da die anderen Wege, die zu diesem Körper führen könnten,[1]) unter den jetzigen Zeitverhältnissen zu kostspielig sind.

Außer jenen sekundären Carbinolen wurden einige *tertiäre Alkohole* untersucht, die in bekannter Weise aus Cyclohexanonen und Magnesiumjodmethyl dargestellt wurden.

Zur Umwandlung der *sekundären* Cyclohexanole in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt man zweckmäßig zunächst die Alkohole durch Stehenlassen oder gelindes Erwärmen mit stärkster Jodwasserstoffsäure in die *Jodide* und reduziert diese nach der Zelinskyschen Methode[2]) mit Eisessig-Jodwasserstoff und Zinkstaub.

Für die Reduktion *tertiärer* Cyclohexanole eignet sich das Verfahren weniger, da auch bei vorsichtigem Arbeiten neben dem gewünschten gesättigten Kohlenwasserstoff leicht Cyclohexene in ziemlich beträchtlicher Menge entstehen. Es empfiehlt sich vielmehr, die Alkohole zunächst durch Behandlung mit Phosphortrichlorid in die *Chloride* überzuführen, die man regelmäßig in guter Ausbeute gewinnt, und diese darauf mit Natrium und feuchtem Äther zu reduzieren.

Man löst zu diesem Zweck das Chlorid in der 12- bis 15fachen Menge alkoholfreien Äthers, der mit Wasser gesättigt ist, preßt ebensoviel Natrium, als Chlorid angewandt wurde, in Form feinsten Drahtes hinein und fügt, sobald die Entwicklung von Wasserstoff nur noch schwach ist, hin und wieder etwas Wasser hinzu, bis schließlich alles Natrium verbraucht ist. Je langsamer man die Reduktion durchführt, um so besser pflegen die Ausbeuten zu sein; auch bei der Verarbeitung kleiner Mengen, 10—20 g Chlorid, ist es gut, etwa 24 Stunden auf die Operation zu rechnen. Aus der von der ent-

[1]) Vgl. z. B. Auwers und Krollpfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1231 (1915).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2678, 2686 (1902).

Digitized by Google

standenen Natronlauge abgetrennten ätherischen Schicht destilliert man den Äther unter Anwendung eines hohen Glasperlenaufsatzes vorsichtig zum größten Teil ab, trocknet dann den Rest über Chlorcalcium und führt darauf die Rektifikation zu Ende.

Die aus den Jodiden und den Chloriden erhaltenen Rohprodukte enthalten regelmäßig neben Resten unveränderten Ausgangsmaterials geringe Mengen ungesättigter Produkte. Um diese zu beseitigen, läßt man unter starker Kühlung aus einer feinen Kapillare so lange Brom zutropfen, bis das Gemisch sich bleibend gelblich färbt. Meist sind hierzu nur wenige Tropfen Brom erforderlich. Erwärmt man darauf das Gemisch gelinde im Vakuum, so geht der gesättigte Kohlenwasserstoff wenig oberhalb Zimmertemperatur fast rein über, während das schwerer flüchtige Dibromid zurückbleibt. Ein- bis zweimalige Rektifikation über Natrium unter gewöhnlichem Druck liefert schließlich das völlig reine Präparat, das die Beilsteinsche Halogenprobe aushalten muß und durch Tetranitromethan nicht gefärbt werden darf.

Ergebnisse.

Cyclohexane.

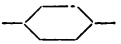
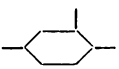
Wie bereits bemerkt, kam es hauptsächlich darauf an, die Konstanten der *Cyclohexane* nachzuprüfen. Es wurden daher von den seinerzeit besprochenen Di- und Trimethylcyclohexanen alle diejenigen dargestellt, die bisher nur von anderen Forschern einmal gewonnen und untersucht worden waren. Es sind dies das *1,2-* und *1,4-Dimethylcyclohexan*, sowie das *1,1,3-*, *1,2,3-* und *1,3,5-Trimethylcyclohexan*. Außerdem wurde das *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan* hergestellt, um es mit dem *Hexahydrodurol* von Willstätter und Hatt vergleichen zu können.

Der besseren Übersicht halber lasse ich hier die ganze, seinerzeit für die Konstanten der Cyclohexane

Digitized by Google

aufgestellte Tabelle[1]) folgen, in der jedoch bei den betreffenden Körpern die alten Bestimmungen durch die neuen Werte ersetzt worden sind.

Cyclohexane.

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1		C_6H_{12}	80,5°	0,778	1,427	±0,00	− 1 %
2		C_7H_{14}	101°	0,771	1,423	+0,14	± 0 %
3		C_8H_{16}	120°	0,781	1,430	+0,07	+ 2 %
4			123°	0,779	1,429	+0,15	+ 1 %
5			119°	0,771	1,425	+0,22	+ 3 %
6			120°	0,769	1,424	+0,25	+ 2 %
7		C_9H_{18}	138°	0,790	1,436	+0,16	+ 3 %
8			140°	0,778	1,429	+0,22	+ 3 %
9			138°	0,772	1,429	+0,40	+ 4 %
10		$C_{10}H_{20}$	161°	0,785	1,434	+0,19	+ 2 %

Ein Vergleich der alten und der neuen Tabelle zeigt, daß in den meisten Fällen die früheren Beobachtungen durch die neueren bestätigt werden, denn die Abweichungen sind meist unerheblich. Nur bei zwei Verbindungen wurden z. Tl. wesentlich abweichende Werte für die Konstanten gefunden.

[1]) A. a. O. S. 296.

Digitized by Google

Die eine von diesen ist das *1,1,3-Trimethylcyclohexan* (Nr. 7). Nach den früheren Angaben sollte dieser Körper von den drei untersuchten Trimethylcyclohexanen die *niedrigste* Dichte (0,766) besitzen, was der Regel widersprach, daß mit dem Zusammenrücken der Methyle im Molekül das spezifische Gewicht zu steigen pflegt. Die Nachprüfung hat ergeben, daß in Wirklichkeit diese Ausnahme nicht besteht, denn ein Präparat der Substanz, das nach der Art seiner Darstellung sicher die angenommene Konstitution besitzen mußte, wies eine beträchtlich *höhere* Dichte und auch ein höheres Brechungsvermögen auf. Allerdings konnte leider gerade diese Verbindung nicht in vollkommen reinem Zustand gewonnen werden, denn die sehr empfindliche Probe mit Tetranitromethan zeigte noch eine Beimengung von ungesättigter Substanz. Die für Dichte und Brechungsindex gefundenen Werte sind daher vermutlich ein wenig zu hoch, doch darf nach der sonstigen Beschaffenheit des Präparates angenommen werden, daß der Fehler nur unbedeutend ist. Ob der seinerzeit von Kishner[1]) gefundene Wert aus irgendeinem Grund zu niedrig ausgefallen ist, oder der von ihm untersuchte Körper eine andere Konstitution besessen hat (vgl. die früheren Darlegungen), kann dahingestellt bleiben.

Wichtiger ist das Ergebnis, zu dem die Untersuchung des *1,2,4,5-Tetramethylcyclohexans* geführt hat. Diese Substanz ist zuerst von Willstätter und Hatt[2]) durch Reduktion von *Durol* mit Platin und Wasserstoff in Gegenwart von Eisessig dargestellt worden. Nach der Beschreibung, die diese Autoren von ihrem Präparat geben, waren Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex von ihm auffallend hoch. Nun konnten zwar diese Werte durch die besondere Struktur des Kohlenwasserstoffs mit seinem Doppelpaar ortho-ständiger Methylgruppen bedingt sein, aber das Hexahydrodurol fiel mit seinen Eigen-

[1]) Zentralbl. 1912, II, 1926.

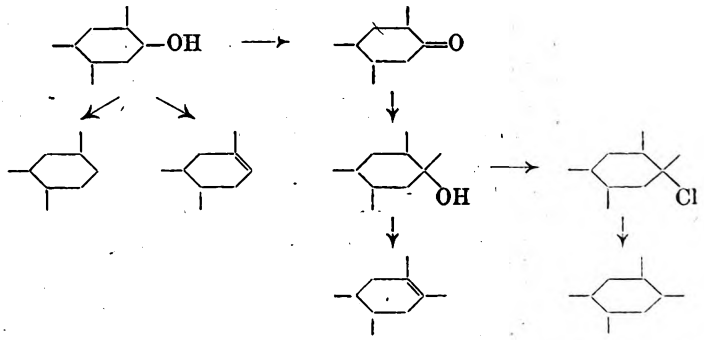
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1474 (1912).

Digitized by Google

schaften doch so weit aus der Reihe aller übrigen Cyclohexane heraus, daß zunächst ein Zweifel an der Richtigkeit jener Beobachtungen nicht unterdrückt werden konnte. Hierdurch ist hauptsächlich die vorliegende Arbeit veranlaßt worden.

Versuche, die Verbindung nach der von Willstätter und Hatt gegebenen Vorschrift herzustellen, um die Konstanten nachprüfen zu können, stießen auf Schwierigkeiten, da die Reduktion stets vorzeitig zum Stillstand kam, und die erhaltenen Präparate daher keine Gewähr für Reinheit boten.[1])

Es wurde darum ein Weg eingeschlagen, der zwar viel umständlicher war, aber sicher zum Ziel führte und überdies den Vorteil bot, eine Reihe weiterer, zur Untersuchung geeigneter hydroaromatischer Substanzen zu liefern. Man ging aus von Hexahydropseudocumenol, das nach Sabatier bereitet war, und stellte daraus die folgenden Körper dar:



Das so gewonnene Tetramethylcyclohexan, das alle Proben auf Reinheit aushielt, wich in seinen Eigen-

[1]) In der Zeit, als diese Versuche im Marburger Laboratorium ausgeführt wurden, gelangen auch andere katalytische Hydrierungen entweder gar nicht oder nur mangelhaft, die früher in Greifswald regelmäßig glatt verlaufen waren. Die Ursache dieser Erscheinung hat sich nicht sicher feststellen lassen; möglicherweise hängt sie mit der durch den Krieg verschlechterten Beschaffenheit vieler Materialien zusammen.

Digitized by Google

schaften erheblich vom Hexahydrodurol ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Hexahydrodurol . .	170°	0,811	1,445	−0,12	−1 %
Neue Verbindung .	161°	0,785	1,434	+0,19	+2 %

Vergleicht man diese beiden Zahlenreihen mit den Konstanten der übrigen Cyclohexane, so erkennt man ohne weiteres, daß sich das neue Präparat den niedrigeren Homologen viel besser anpaßt als das Hexahydrodurol, und seine Konstanten ungefähr so sind, wie man sie auf Grund der früher festgestellten Regelmäßigkeiten erwarten durfte. In der neuen Verbindung liegt somit ohne Zweifel ein 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan vor, das seinem molekularen Bau nach zu den anderen, nach analogen Methoden dargestellten methylierten Cyclohexanen gehört.

Dann mußte aber das Hexahydrodurol, das Willstätter und Hatt nur in sehr geringer Menge bereitet hatten, entweder nicht völlig rein gewesen sein oder eine andere Konfiguration des *symm.* Tetramethylcyclohexans darstellen. Da es nach dem bisher vorliegenden Material den Anschein hatte, als ob die raumisomeren Formen einfacher Cyclohexanderivate innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Konstanten besitzen[1]), neigte ich anfangs zu der ersten Annahme. Hr. Willstätter teilte mir jedoch mit, daß eine unvollkommene Hydrierung des Durols bei jenem Versuch nach seinen Erfahrungen ausgeschlossen sei; es war daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die stereoisomeren Konfigurationen des symm. Tetramethylcyclohexans doch merkliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen, und die Verschiedenheiten der beiden Präparate mit der Art ihrer Darstellung zusammenhängen könnten.

Um diese Frage zunächst an einem leichter zugäng-

[1]) Vgl. diese Annalen **410**, 260 (1915).

Digitized by Google

lichen, dem Durol strukturverwandten Material zu prüfen, bat ich Hrn. A. Skita, das *Pseudocumenol* nach seiner Methode zu hydrieren. Das Ergebnis dieses Versuchs war eindeutig: das von Hrn. Skita gewonnene Hexahydroderivat unterschied sich von dem nach Sabatier dargestellten Präparat in ähnlicher Weise, wie die beiden Tetramethylcyclohexane voneinander; ebenso waren die durch Oxydation aus den beiden Carbinolen erhaltenen *Trimethylcyclohexanone* in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschieden. Es unterliegt darnach keinem Zweifel mehr, *daß die beiden Hydrierungsmethoden zu räumlich verschiedenen Formen der Cyclohexanderivate führen* und diese sich in ihren Konstanten stärker voneinander unterscheiden können als man bisher anzunehmen pflegte. Bestätigt wird dies auch durch gewisse Beobachtungen, die Eykman bei seinen sehr sorgfältigen Arbeiten schon vor mehreren Jahren gemacht hat, ohne die richtige Deutung für sie finden zu können.

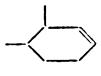
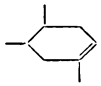
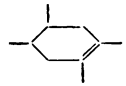
Nach den zurzeit vorliegenden Bestimmungen besitzen die nach den Methoden von Skita und Willstätter dargestellten Hydrierungsprodukte, wenn sie mehrfach methyliert sind, höhere Dichten und Brechungsindices als die nach Sabatier gewonnenen Präparate, dagegen niedrigere Molrefraktionen. Aus den früher aufgestellten Regeln über die Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Konstanten hydroaromatischer Verbindungen wäre daraus zu folgern, daß in den Molekülen der ersteren Produkte die Substituenten dichter beieinander liegen, d. h. daß sie vorwiegend aus *cis*-Modifikationen bestehen, während das gewaltsamere Sabatiersche Verfahren mehr *trans*-Formen liefert. Mit dieser Auffassung stehen Unterschiede, die Hr. Skita im chemischen Verhalten der Isomeren beobachtete, im besten Einklang. Es ist daher zu hoffen, daß es durch eine eingehende chemische und physikalische Untersuchung gelingen wird, die Konfiguration der einzelnen Isomeren, wenigstens in einfacheren Fällen, eindeutig zu bestimmen.

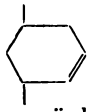
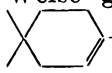
Digitized by Google

Näheres hierüber sowie über die Einzelheiten der Versuche soll später mitgeteilt werden, wenn die von Hrn. Skita und mir gemeinsam in Angriff genommene Untersuchung weiter fortgeschritten ist.

Cyclohexene.

Aus den Beobachtungen an den drei neu dargestellten *Cyclohexenen* berechnen sich folgende Daten:

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		C_8H_{14}	124°	0,807	1,444	−0,10	− 2 %
2		C_9H_{16}	145°	0,805	1,448	+0,16	+ 3 %
3		$C_{10}H_{18}$	166°	0,817	1,457	+0,24	+ 5 %

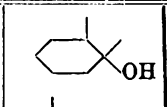
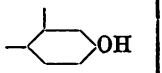
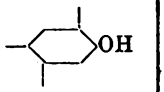
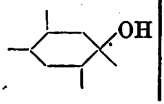
Die Zahlen geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlaß, da sie sich in die früher gegebene Übersicht[1]) zwanglos einordnen. So sieht man z. B. bei einem Vergleich von Nr. 1 mit  (Nr. 9 der früheren Tabelle), daß durch das Zusammenrücken der beiden Methylgruppen die Dichte in bekannter Weise gesteigert worden ist. Nr. 2, das in seinem Bau  (Nr. 16) nahe steht, besitzt ähnliche Konstanten wie dieses. Ein Isomeres des Tetramethylcyclohexens ist noch nicht untersucht worden; vergleicht man aber seine Eigenschaften mit denen des zugehörigen Tetramethylcyclohexans, so findet man, das beim Übergang von dem gesättigten zum ungesättigten Kohlenwasserstoff Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex die nach den bestehenden Gesetzmäßigkeiten zu erwartende Steigerung erfahren haben.

[1]) A. a. O., S. 304

Digitized by Google

Cyclohexanole.

Von den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Verbindungen sind Nr. 1, 3 und 4 neu; Nr. 2 war bekannt; die neuen Beobachtungen stimmen mit den Angaben in der Literatur genügend überein.

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		$C_8H_{16}O$	169°	0,920	1,460	− 0,28	− 2%
2			188°	0,906	1,457	+ 0,02	± 0%
3		$C_9H_{18}O$	196°	0,898	1,458	+ 0,07	+ 2%
4		$C_{10}H_{20}O$	196°	0,897	1,459	− 0,10	± 0%

Das 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 (Nr. 1) unterscheidet sich von dem 1,3- und dem 1,4-Dimethylderivat (Nr. 6 und 7 der früheren Tabelle)[1]) charakteristisch durch die erheblich größere Dichte, die für 1,2-Verbindungen bezeichnend ist. Eine Folge davon ist die nicht unbeträchtliche Depression der spezifischen Refraktion.

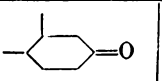
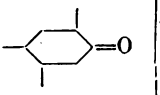
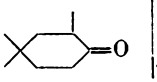
Bei den drei- und vierfach methylierten Cyclohexanolen kreuzen sich so viele Einflüsse, daß, wie schon seinerzeit bemerkt wurde, einfache Gesetzmäßigkeiten nicht mehr zu erkennen sind. Man kann daher auch von den Verbindungen Nr. 3 und 4 nur sagen, daß ihre Eigenschaften nichts Auffälliges bieten.

Die Konstanten des von Herrn Skita dargestellten stereoisomeren 1,2,5-Trimethylcyclohexanols sollen in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

[1]) A. a. O., S. 315.

Digitized by Google

Cyclohexanone.

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1		$C_8H_{14}O$	187°	0,906	1,447	+ 0,12	+ 2%
2		$C_9H_{16}O$	195°	0,896	1,448	+ 0,23	+ 1%
3			191°	0,902	1,449	+ 0,10	+ 1%

Die neuen Verbindungen Nr. 1 und 2 reihen sich in ihren Eigenschaften den früher[1]) besprochenen in normaler Weise an, so daß sich Bemerkungen erübrigen. Daß auch vom 1,2,5-Trimethylcyclohexanon neuerdings ein Raumisomeres gewonnen worden ist, wurde bereits bemerkt; der Körper soll später beschrieben werden.

Am 1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4, das von Wallach untersucht worden war, fiel früher[2]) die für eine gesättigte Substanz ungewöhnlich starke Erhöhung des Brechungsvermögens ($E\Sigma_D = + 0{,}44$) auf. Die Nachprüfung ergab für den Brechungsindex einen niedrigeren Wert und damit ein spezifisches Brechungsvermögen, das der Konstitution des Körpers entspricht.

Das Gesamtergebnis

dieser ergänzenden Untersuchung kann in folgende Sätze zusammengefaßt werden:

1. An einer Reihe weiterer Beispiele ist die Gültigkeit der früher aufgestellten Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbindungen bestätigt worden.

2. Einige scheinbare Ausnahmen von diesen Regeln sind beseitigt worden.

3. Die Versuche zur Aufklärung dieser Ausnahmen

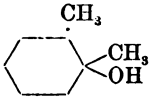
[1]) A. a. O., S. 323.
[2]) A. a. O., S. 324, 327.

Digitized by Google

haben gelehrt, daß bei der Hydrierung von Benzolderivaten je nach der angewandten Methode verschiedene raumisomere Formen der entsprechenden hydroaromatischen Verbindungen entstehen.

4. Auch bei einfachen Cyclohexanderivaten können die physikalischen Konstanten der stereoisomeren Modifikationen merklich verschieden sein.

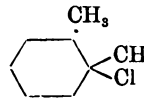
Experimenteller Teil.

1,2-Dimethylcyclohexanol-2,  · 128,13.

50 g 1-Methylcyclohexanon-2 (1 Molg.) ließ man unter Kühlung mit Eiswasser zu Grignardschem Reagens aus 11,6 g Magnesium (1 Molg. + 10 Proz.) und 76 g Jodmethyl (1 Molg. + 20 Proz.) zutropfen. Nach der gebräuchlichen Aufarbeitung rektifizierte man das Rohprodukt im Vakuum. Unter 9 mm Druck ging die Hauptmenge — 43 g — bei 63—65° über; unter gewöhnlichem Druck lag der Siedepunkt bei 169°. Sabatier und Mailhe[1]) fanden ihn bei 166°.

$d_4^{13,7} = 0{,}9252$. — $d_4^{20} = 0{,}920$. — $n_\alpha = 1{,}46035$, — $n_D = 1{,}46248$, $n_\beta = 1{,}46848$, $n_\gamma = 1{,}47330$ bei 13,7° — $n_D^{20} = 1{,}4596$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	37,96	38,11	0,57	0,91
EM	−0,34	−0,36	±0,00	−0,02
EΣ	−0,27	−0,28	±0%	−2%

1,2-Dimethylcyclohexylchlorid-2,  · 146,58.

43 g Dimethylcyclohexanol (3 Molg.) wurden zu 16,7 g Phosphortrichlorid (1 Molg. + 7 Proz.), das sich in einer Kältemischung befand, zugetropft. Darauf ließ man das Gemisch Zimmertemperatur annehmen und beendete

[1]) Zentralbl. 1905, II, 483.

Digitized by Google

schließlich die Reaktion durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Man goß auf Eis, wusch die ätherische Lösung des ausgeschiedenen Öls mit verdünnter Soda und Wasser, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte den nach dem Verjagen des Äthers gebliebenen Rückstand im Vakuum. Unter 10 mm Druck siedete das Produkt konstant bei 53—54°; seine Menge betrug 35 g.

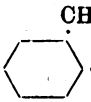
Farbloses Öl von wenig ausgesprochenem Geruch.

0,1991 g gaben 0,1957 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{15}Cl$	Gef.
Cl	24,2	24,3

$d_4^{13,3} = 0{,}9708$. — $d_4^{20} = 0{,}965$. — $n_\alpha = 1{,}46492$, $n_D = 1{,}46723$, $n_\beta = 1{,}47407$ bei 13,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4642$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{15}Cl$	41,62	41,81	0,65
Gef.	41,74	41,91	0,70
EM	+0,12	+0,10	+0,05
EΣ	+0,08	+0,07	+8%

1,2-Dimethylcyclohexan,  · 112,13.

Die Reduktion des Chlorids mit Natrium und feuchtem Äther lieferte ein Rohprodukt, das völlig chlorfrei war, aber etwas ungesättigten Kohlenwasserstoff enthielt. Nach der Absättigung mit Brom unter Eiskühlung siedete die Substanz bis auf einen geringen Rückstand bei 35° bis 37° unter 23 mm Druck. Destillation über Natrium unter gewöhnlichem Druck führte alsdann zur reinen Verbindung, die bei 122,5—123,5° überging. Eykman[1]) gibt für ein durch Hydrierung von o-Xylol gewonnenes Präparat 124,5° als Siedepunkt an.

$d_4^{17,85} = 0{,}7809$. — $d_4^{20} = 0{,}779$; Eykman: 0,783.*[2]) — $n_\alpha = 1{,}42820$, $n_D = 1{,}43020$, $n_\beta = 1{,}43592$, $n_\gamma = 1{,}44056$ bei 17,85°. — $n_D^{20} = 1{,}4292$; Eykman: n_{He}^{20} 1,4311.*

[1]) Zentralbl. **1911**, II, 1029.

[2]) Ein Sternchen hinter einer Zahl bedeutet, daß sie durch Umrechnung aus den Originalwerten erhalten wurde.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{16}	36,78	36,94	0,56	0,91
Gef.	36,96	37,11	0,58	0,92
EM	+ 0,18	+ 0,17	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	+ 0,16	+ 0,15	+ 4%	+ 1%

1,4-Dimethylcyclohexylchlorid-4, $CH_3 \cdot C_6H_9(CH_3)Cl$. 146,58.

Die Verbindung wurde aus dem entsprechenden Carbinol mit Phosphortrichlorid in derselben Weise dargestellt wie das 1,2-Derivat und glich ihr in allen Stücken. Siedep.$_{14}$ = 50,5—52°.

0,1968 g gaben 0,1900 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{15}Cl$	Gef.
Cl	24,2	23,9

$d_4^{18,5} = 0,9438$. — $d_4^{20} = 0,943$. — $n_\alpha = 1,45088$, $n_D = 1,45372$, $n_\beta = 1,45942$, $n_\gamma = 1,46462$ bei 18,5°. — $n_D^{20} = 1,4530$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{15}Cl$	41,62	41,81	0,65	1,05
Gef.	41,81	42,04	0,68	1,10
EM	+ 0,19	+ 0,23	+ 0,03	+ 0,05
EΣ	+ 0,13	+ 0,16	+ 5%	+ 5%

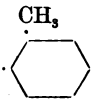
1,4-Dimethylcyclohexan, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. 112,13.

Darstellung und Reinigung geschah wie bei der 1,2-Verbindung. Das schließlich gewonnene Präparat siedete bei 119,5—120,5°. Eykman (a. a. O.) isolierte aus einem bei der Hydrierung von p-Xylol entstandenen Gemisch durch mehrfaches Fraktionieren und Ausfrieren ein Präparat, das vermutlich einheitlich gewesen ist und bei 120,0—120,2° siedete.

$d_4^{15,7} = 0,7722$. — $d_4^{20} = 0,769$; Eykman: 0,764*. — $n_\alpha = 1,42407$, $n_D = 1,42597$, $n_\beta = 1,43174$, $n_\gamma = 1,43624$ bei 15,7°. — $n_D^{20} = 1,4240$; Eykman: $n_{He}^{20} = 1,4216$.*

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{16}	36,78	36,94	0,56	0,91
Gef.	37,06	37,20	0,58	0,93
EM	+ 0,28	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,02
EΣ	+ 0,25	+ 0,23	+ 4%	+ 2%

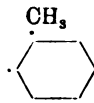


1,2-Dimethylcyclohexanol-4, $CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot OH$ · 128,13.

Das von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durch Hydrierung von asymm. o-Xylenol bereitete Präparat stellte ein farbloses, dickflüssiges Öl von mentholartigem Geruch dar und siedete konstant bei 188—188,5°. Sabatier und Mailhe[1]): 189°.

$d_4^{12,5} = 0,9118$. — $d_4^{20} = 0,906$; Sabatier und Mailhe: 0,904.*
$n_\alpha = 1,45826$, $n_D = 1,46042$, $n_\beta = 1,46645$, $n_\gamma = 1,47121$ bei 12,5°. — $n_D^{20} = 1,4570$; Sabatier und Mailhe: 1,4562.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	38,36	38,52	0,59	0,93
EM	+ 0,06	+ 0,05	+ 0,02	± 0,00
EΣ	+ 0,05	+ 0,04	+ 4%	± 0%



1,2-Dimethylcyclohexanon-4, $CH_3 \cdot C_6H_8 = O$ · 126,11.

Das Keton wurde in der üblichen Weise durch Oxydation des zugehörigen Carbinols mit Beckmannscher Mischung dargestellt. Der Körper wurde einmal nach der Rektifikation (Ia) und einmal nach der Reinigung über das Semicarbazon (Ib) untersucht.

Wasserhelles, leicht bewegliches Öl von erfrischendem Geruch. Siedep. 187°.

0,1065 g gaben 0,2967 CO_2 und 0,1102 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,1	76,0
H	11,2	11,6

[1]) Zentralbl. **1906**. I. 1248.

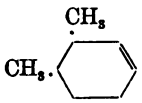
Digitized by Google

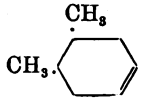
Ia. $d_4^{12,6} = 0{,}9121$. — $d_4^{20} = 0{,}906$. — $n_\alpha = 1{,}44871$, $n_D = 1{,}45094$, $n_\beta = 1{,}45712$, $n_\gamma = 1{,}46208$ bei 12,6°. — $n_D^{20} = 1{,}4476$.

Ib. $d_4^{12,5} = 0{,}9116$. — $d_4^{20} = 0{,}906$. — $n_\alpha = 1{,}44856$, $n_D = 1{,}45068$, $n_\beta = 1{,}45692$, $n_\gamma = 1{,}46188$ bei 12,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4473$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O''$	36,79	36,95	0,58	0,93
Gef. Ia	37,06	37,22	0,61	0,95
Gef. Ib	37,07	37,23	0,60	0,95
EM (Mittel)	+ 0,28	+ 0,28	+ 0,03	+ 0,02
EΣ „	+ 0,22	+ 0,22	+ 5%	+ 2%

Das *Semicarbazon* bildet sich rasch, wenn man eine Aufschwemmung des Ketons in Wassser mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat schüttelt. Aus siedendem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisiert es in feinen warzenförmig verwachsenen Nädelchen und schmilzt scharf bei 189°.

1,2-Dimethylcyclohexen-3, 

1,2-Dimethylcyclohexen-4,  . 110,11.

1,2-Dimethylcyclohexanol-4 wurde in einem Fraktionierkolben mit der $1^1/_2$fachen Menge wasserfreier Oxalsäure im Ölbad so hoch erhitzt, daß der entstehende Kohlenwasserstoff nebst etwas Wasser langsam überdestillierte. Man schüttelte das Destillat mit Sodalösung, trocknete den abgehobenen Kohlenwasserstoff über Chlorcalcium und rektifizierte ihn dann (Ia). Für Kontrollbestimmungen wurde das Präparat noch einmal über Natrium destilliert (Ib).

Das Produkt, das vermutlich aus einem Gemisch der beiden oben genannten Kohlenwasserstoffe bestand, war ein farbloses, leicht bewegliches Öl, das den charakteristischen Geruch der Cyclohexene besaß.

Digitized by Google

Ia. Siedep. 124,5—125,5°. — $d_4^{19,2} = 0{,}8075$. — $d_4^{20} = 0{,}807$. — $n_\alpha = 1{,}44345$, $n_D = 1{,}44589$, $n_\beta = 1{,}45265$, $n_\gamma = 1{,}45821$ bei 19,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4455$.

Ib. Siedep. 123,5—124,5°. — $d^{20,0} = 0{,}8059$. — $n_\alpha = 1{,}44290$, $n_D = 1{,}44529$, $n_\beta = 1{,}45205$, $n_\gamma = 1{,}45757$ bei 20,0°.

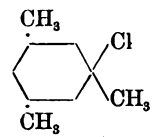
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}		36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	Ia.	36,18	36,35	0,65	1,04
	Ib.	36,22	36,39	0,64	1,03
EM (Mittel)		−0,08	−0,11	−0,01	−0,02
EΣ („)		**−0,07**	**−0,10**	**−2%**	**−2%**

Das zur Analyse benutzte Präparat war nicht mehr ganz frisch; wohl aus diesem Grund wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden.

0,1506 g gaben 0,4767 CO_2 und 0,1716 H_2O.

	Ber. für C_9H_{14}	Gef.
C	87,2	86,3
H	12,8	12,8

1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-5



. 160,59.

Aus 30 g 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5[1]) — Siedepunkt$_{10}$ = 70—71° — wurden bei der üblichen Behandlung mit Phosphortrichlorid 23 g reines Chlorid gewonnen, das bereits bei der ersten Destillation bis zum letzten Tropfen unter 10 mm Druck konstant bei 53—53,5° überging.

0,1502 g gaben 0,1323 g AgCl.

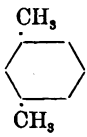
	Ber. für $C_9H_{17}Cl$	Gef.
Cl	22,1	21,8

$d_4^{18,7} = 0{,}9344$; daraus $d_4^{13,9} = 0{,}9342$. — $d_4^{20} = 0{,}929$. $n_\alpha = 1{,}45566$, $n_D = 1{,}45775$, $n_\beta = 1{,}46412$, $n_\gamma = 1{,}46925$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4550$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}Cl$	46,22	46,43	0,72	1,17
Gef.	46,70	46,88	0,74	1,20
EM	+0,48	+0,45	+0,02	+0,03
EΣ	**+0,30**	**+0,28**	**+3%**	**+3%**

[1]) Diese Annalen **410**, 280 (1915).

Digitized by Google

1,3,5-Trimethylcyclohexan,  . 126,14.

Die Reduktion des oben genannten Trimethylcyclohexanols mit Jodwasserstoff-Eisessig und Zinkstaub lieferte ein Präparat, das ziemlich viel ungesättigte Substanz enthielt. Es wurde daher eine zweite Probe durch Behandlung des Trimethylcyclohexylchlorids mit Natrium und feuchtem Äther dargestellt. Dieses Produkt entfärbte nur eine ganz geringe Menge Brom, ging darauf im Vakuum fast vollständig bei 25–26° über — unter 10 mm Druck — und wurde zum Schluß noch zweimal unter gewöhnlichem Druck über Natrium destilliert. Der Siedepunkt lag scharf bei 137,5°.

$d_4^{18,1} = 0{,}7777$. — $d_4^{20} = 0{,}772$; Eykman[1]): 0,771*. — $n_\alpha = 1{,}42971$, $n_D = 1{,}43175$, $n_\beta = 1{,}43764$, $n_\gamma = 1{,}44235$ bei 13,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4286$; Eykman: $n_{He}^{20} = 1{,}4272$*[2]).

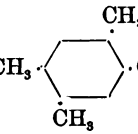
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{18}	41,38	41,56	0,64	1,03
Gef.	41,88	42,05	0,67	1,07
EM	+0,50	+0,49	+0,03	+0,04
EΣ	+0,40	+0,39	+5%	+4%

Das von Eykman untersuchte Präparat war durch Hydrierung von Mesitylen in Gegenwart von Nickel dargestellt worden. Das Rohprodukt erwies sich als nicht ganz einheitlich; der Reinheitsgrad des daraus isolierten Endproduktes läßt sich nicht mit Sicherheit beurteilen, doch weichen die aus den Eykmanschen Beobachtungen berechneten Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion nur wenig von den oben mitgeteilten ab.

[1]) Zentralbl. 1911, II, 1029.

[2]) In der Tabelle auf S. 294 von Bd. 410 dieser Annalen ist versehentlich statt dieser Zahl der Wert von $n_\beta^{20} = 1{,}4327$ angegeben worden.

Digitized by Google

1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4,  142,14.

Das von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durch Hydrierung von reinem Pseudocumenol bereitete Präparat enthielt ganz geringe Mengen von Wasser, das vermutlich von dem hygroskopischen Körper angezogen worden war, und ging im übrigen unter gewöhnlichem Druck vollständig zwischen 195° und 197° über. Für die Bestimmung der Konstanten diente eine Probe, die nochmals im Vakuum überdestilliert worden war und bei 79—79,5° unter 10 mm Druck siedete.

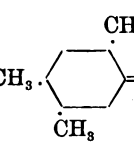
0,1589 g gaben 0,4416 CO_2 und 0,1785 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef.
C	76,0	75,8
H	12,8	12,6

$d_4^{19,2} = 0{,}8988$. — $d_4^{20} = 0{,}898$. — $n_\alpha = 1{,}45639$, $n_D = 1{,}45851$, $n_\beta = 1{,}46459$, $n_\gamma = 1{,}46938$ bei 19,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4582$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{18}O'$	42,90	43,09	0,64	1,04
Gef.	43,01	43,19	0,68	1,06
EM	+0,11	+0,10	+0,04	+0,02
E Σ	+0,08	+0,07	+6%	+2%

Der Körper ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, das den charakteristischen Geruch der Cyclohexanole besitzt.

1,2,5-Trimethylcyclohexanon-4,  140,13.

Das Keton wurde aus dem vorher beschriebenen Carbinol mit Beckmannschem Gemisch in guter Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt ging zum allergrößten Teil bei 195—196° über; eine Probe, die aus dem Semicarbazon zurückgewonnen worden war, siedete bei langsamer Destillation bei 194—195°.

Digitized by Google

Der Körper ist ein leichtbewegliches Öl von erfrischendem Geruch.

I. 21,550 mg gaben 60,730 CO_2 und 22,500 H_2O.
II. 23,970 mg „ 67,515 CO_2 „ 24,990 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
C	77,1	76,9	76,8
H	11,5	11,7	11,7

Die Konstanten der Verbindung wurden vor (I) und nach (II) der Reinigung über das Semicarbazon bestimmt.

I. $d_4^{17,4} = 0{,}8989$. — $d_4^{20} = 0{,}897$. — $n_\alpha = 1{,}44797$, $n_D = 1{,}45010$, $n_\beta = 1{,}45618$, $n_\gamma = 1{,}46112$ bei 17,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4489$.

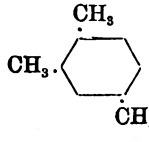
II. $d_4^{14,35} = 0{,}8998$. — $d_4^{20} = 0{,}895$. — $n_\alpha = 1{,}44827$, $n_D = 1{,}45039$, $n_\beta = 1{,}45647$. $n_\gamma = 1{,}46140$ bei 14,35°. — $n_D^{20} = 1{,}4479$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O$''	41,38	41,57	0,65	1,05
Gef. I.	41,73	41,90	0,66	1,06
Gef. II.	41,71	41,88	0,66	1,06
EM (Mittel)	+0,34	+0,32	+0,01	+0,01
EΣ „	+0,24	+0,23	+2%	+1%

Das *Semicarbazon* des Ketons bildet sich sehr leicht, krystallisiert aus Methylalkohol in Nädelchen und schmilzt bei 175,5—176,5°.

0,1976 g gaben 36,6 ccm Stickgas bei 11° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON_3$	Gef.
N	21,3	21,8

1,2,5-Trimethylcyclohexan,  126,14.

Man verwandelte 1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4 durch Stehenlassen mit stärkster Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodid und reduzierte dieses mit Jodwasserstoff-Eisessig und Zinkstaub. Hierbei wurde anfangs gekühlt, zum Schluß gelinde erwärmt. Bei der Rektifikation des Rohproduktes ging die Hauptmenge bei 141—143° über und erwies sich bei der Prüfung mit Kalium-

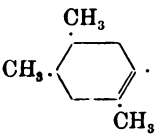
Digitized by Google

permanganat und Brom als nahezu gesättigt, doch war zur völligen Reinigung Behandlung mit Brom erforderlich. Im Vakuum destillierte darauf die Substanz bis auf wenige Tropfen unter 12 mm Druck bei 44—45° über. Die Schlußdestillation über Natrium lieferte ein Präparat, das bei 140—141° siedete, davon das meiste bei 140,2°. Eykman[1]) fand den Siedepunkt des Hexahydropseudocumols bei 143°.

$d_4^{16,9} = 0{,}7799$. — $d_4^{20} = 0{,}778$; Eykman: 0,782*. — $n_\alpha = 1{,}42860$, $n_D = 1{,}43056$, $n_\beta = 1{,}43632$, $n_\gamma = 1{,}44099$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4292$; Eykman: $n_{He}^{20} = 1{,}4309$*.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{18}	41,38	41,56	0,64	1,03
Gef.	41,66	41,83	0,66	1,06
EM	+0,28	+0,27	+0,02	+0,03
EΣ	+0,22	+0,21	+3%	+3%

Das Eykmansche, durch Hydrierung von Pseudocumol gewonnene Präparat war, wie das Isomere, nicht völlig einheitlich, doch sind auch in diesem Fall die Unterschiede in den Konstanten seines und meines Präparates nur geringfügig.

1,2,5-Trimethylcyclohexen-4,  124,13.

13 g Hexahydropseudocumenol ließ man zu 15 g Phosphorpentoxyd tropfen. Da die Reaktion anfangs sehr lebhaft war, wurde zeitweise mit Eiswasser gekühlt. Als der Kolbeninhalt mit Wasser verrieben und mit Äther durchgeschüttelt wurde, blieb eine dickliche Masse, offenbar ein Polymerisationsprodukt, zurück. Man wusch den ätherischen Auszug mit Natronlauge, trocknete über Chlorcalcium, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand, der zwischen 140° und 170° überging, also vermutlich noch unverändertes Carbinol enthielt. Er wurde daher mehrfach über Natrium fraktioniert, bis das Metall sich nicht mehr veränderte.

[1]) Zentralbl. **1911**, II, 1029.

Digitized by Google

Der reine Kohlenwasserstoff siedete bei 144—146° und besaß einen angenehmen süßlichen und gleichzeitig erfrischenden Geruch.

Da die Wasserabspaltung aus dem Carbinol nach zwei Richtungen erfolgen kann, wird das Präparat nicht einheitlich gewesen sein, sondern etwas von dem isomeren Δ^3-Derivat enthalten haben, doch darf nach Analogien angenommen werden, daß es seiner Hauptmenge nach aus der in der Überschrift genannten Verbindung bestanden hat. Übrigens werden aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Isomeren in ihren Konstanten nur sehr wenig voneinander abweichen.

Die Verbrennung hat etwas zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben, da sie nicht unmittelbar nach der Darstellung des Körpers ausgeführt werden konnte, und die leicht veränderliche Substanz wohl inzwischen bereits etwas Sauerstoff aufgenommen hatte. Dagegen wurden die physikalischen Konstanten am frischen Präparat bestimmt.

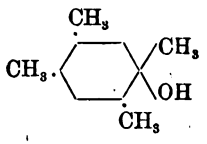
0,1534 g gaben 0,4835 CO_2 und 0,1759 H_2O.

	Ber. für C_9H_{16}	Gef.
C	87,0	86,0
H	13,0	12,8

$d_4^{16,15} = 0{,}8078$. — $d_4^{20} = 0{,}805$. — $n_\alpha = 1{,}44742$, $n_D = 1{,}44990$, $n_\beta = 1{,}45683$, $n_\gamma = 1{,}46264$ bei 16,15°. — $n_D^{20} = 1{,}4482$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16}	40,88	41,09	0,73	1,17
Gef.	41,09	41,29	0,75	1,21
E M	+0,21	+0,20	+0,02	+0,04
E Σ	+0,17	+0,16	+3%	+3%

1,2,4,5-Tetramethyl-cyclohexanol-4,



156,16

21 g 1,2,5-Tetramethylcyclohexanon-4 li[illegible] man, mit Äther verdünnt, zu einer Grignard-Lösu[illegible]g aus 4 g Magnesium und 26 g Jodmethyl unter Küh[illegible]ng mit Eis-

Digitized by Google

wasser tropfen. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein Produkt, das unter 13 mm Druck von 83,2° bis 86,8° überging, davon bei weitem das meiste bei 83,8° bis 84,5°. Aus 2 × 21 g Keton wurden 34—35 g dieser Hauptfraktion gewonnen.

Das Carbinol ist ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Öl, riecht stark nach Schimmel und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 195—196°.

0,1380 g gaben 0,3878 CO_2 und 0,1544 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,9	76,6
H	12,9	12,5

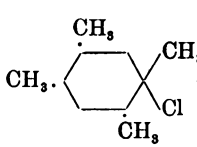
Die Substanz wurde einmal nach der ersten Vakuumdestillation untersucht (Ia) und darauf ein zweites Mal, nachdem sie nochmals unter Atmosphärendruck destilliert worden war (Ib).

Ia. $d_4^{18,1} = 0{,}8988$. — $d_4^{20} = 0{,}897$. — $n_\alpha = 1{,}45738$, $n_D = 1{,}45945$, $n_\beta = 1{,}46543$, $n_\gamma = 1{,}47021$ bei 18,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4590$.

Ib. $d_4^{16,5} = 0{,}8997$. — $d_4^{20} = 0{,}897$. — $n_\alpha = 1{,}45782$, $n_D = 1{,}45999$, $n_\beta = 1{,}46608$, $n_\gamma = 1{,}47094$ bei 16,5. — $n_D^{20} = 1{,}4584$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{20}O'$		47,50	47,70	0,71	1,16
Gef.	Ia	47,38	47,56	0,72	1,14
	Ib	47,34	47,54	0,74	1,17
E M (Mittel)		−0,14	−0,15	+0,02	±0,00
E Σ		**−0,09**	**−0,10**	**+3%**	**±0%**

1,2,4,5-Tetramethylcyclohexylchlorid-4,



174,61.

Das aus Tetramethylcyclohexanol und Phosphortrichlorid erhaltene Rohprodukt siedete unter einem Druck von 10 mm fast vollständig bei 69—71°, davon die Hauptmenge bei 70°; nur ein geringer Rückstand blieb im Kolben zurück.

Farbloses Öl von schwachem ätherischem Geruch.

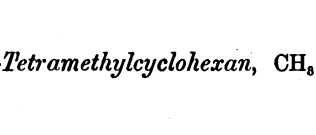
Digitized by Google

0,1666 g gaben 0,1333 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{19}Cl$	Gef.
Cl	20,3	19,8

$d_4^{13,95} = 0{,}9406$. — $d_4^{20} = 0{,}936$. — $n_\alpha = 1{,}46288$, $n_D = 1{,}46515$, $n_\beta = 1{,}47150$, $n_\gamma = 1{,}47655$ bei 13,95°. — $n_D^{20} = 1{,}4624$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{19}Cl$	50,82	51,05	0,79	1,28
Gef.	51,12	51,33	0,81	1,29
EM	+0,30	+0,28	+0,02	+0,01
EΣ	+0,17	+0,16	+3%	+1%

1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan,  140,16.

Das aus dem Chlorid mit Natrium und feuchtem Äther gewonnene Produkt siedete bei der ersten Destillation zwischen 162° und 165°, bei der zweiten über Natrium bei 161—164°. Da es etwas ungesättigte Substanz enthielt, wurde es unter Eiskühlung mit Brom behandelt und darauf im Vakuum rektifiziert. Bis auf wenige Tropfen ging die gesamte Menge zwischen 43° und 46° über. Nach zweimaliger Destillation über Natrium unter gewöhnlichem Druck war die Verbindung völlig halogenfrei und hielt alle Proben auf ungesättigte Beimengungen aus. Ihr Siedepunkt lag bei 160,5° bis 161,5°.

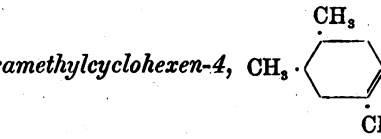
0,1536 g gaben 0,4844 CO_2 und 0,1940 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	Gef.
C	85,6	86,0
H	14,4	14,1

$d_4^{13,1} = 0{,}7910$. — $d_4^{20} = 0{,}785$. — $n_\alpha = 1{,}43517$, $n_D = 1{,}43718$, $n_\beta = 1{,}44307$, $n_\gamma = 1{,}44772$ bei 13,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4341$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{20}$	45,98	46,18	0,71	1,14
Gef.	46,25	46,44	0,73	1,16
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,02
EΣ	+ 0,19	+ 0,19	+ 3%	+ 2%

Digitized by Google

1,2,4,5-Tetramethylcyclohexen-4,  138,14.

10 g Tetramethylcyclohexanol wurden mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd vermischt. Es trat lebhafte Erwärmung ein, doch hielt sich die Polymerisation in mäßigen Grenzen. Das Reaktionsprodukt destillierte man unter gewöhnlichem Druck zweimal über Natrium und zum Schluß noch einmal ohne Natrium.

Das farblose Öl besitzt einen süßlichen Blütengeruch und siedet bei 165—167°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelblicher Farbe; auf Zusatz von Alkohol färbt sich die Lösung goldgelb.

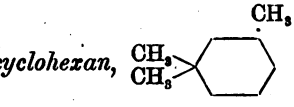
0,1442 g gaben 0,4553 CO_2 und 0,1634 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,9	86,1
H	13,1	12,7

Auch dieses Präparat hatte vermutlich in der Zeit bis zur Verbrennung etwas Sauerstoff aufgenommen.

$d_4^{16,5} = 0{,}8199$. — $d_4^{20} = 0{,}817$. — $n_\alpha = 1{,}45617$, $n_D = 1{,}45880$, $n_\beta = 1{,}46597$, $n_\gamma = 1{,}47192$ bei 16,5. — $n_D^{20} = 1{,}4572$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}$	45,48	45,71	0,80	1,29
Gef.	45,82	46,04	0,84	1,35
EM	+ 0,34	+ 0,33	+ 0,04	+ 0,06
EΣ	+ 0,25	+ 0,24	+ 5 %	+ 5 %

1,1,3-Trimethylcyclohexan,  126,14.

Ausgehend vom Dimethyldihydroresorzin stellte man nach den Angaben von Crossley mit Le Sueur[1]), Renouf[2]) und Gilling[3]) das 1,1,3-Trimethylcyclo-

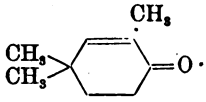
[1]) Journ. chem. Soc. **83**, 117 (1903).
[2]) Journ. chem. Soc. **91**, 69 (1907).
[3]) Journ. chem. Soc. **97**, 2220 (1910).

Digitized by Google

hexanol-3 dar, erhielt es jedoch mit Trimethylcyclohexen vermischt. Um das Gemenge in einheitliches gesättigtes Chlorid zu verwandeln, behandelte man es mehrfach mit Phosphorchlorid und Chlorwasserstoff und reduzierte darauf das erhaltene Produkt mit Natrium und feuchtem Äther. Da der so gewonnene Kohlenwasserstoff nicht ganz gesättigt war, suchte man ihn nach den üblichen Methoden zu reinigen, doch gelang dies nicht vollkommen, da auch das zuletzt erhaltene, konstant bei 137—138° siedende Produkt durch Tetranitromethan gelb gefärbt wurde. Die folgenden Werte können daher nur mit Vorbehalt gegeben werden.

$d_4^{25,0} = 0{,}7868$; daraus $d_4^{25,3} = 0{,}7866$. — $d_4^{20} = 0{,}790$. — $n_\alpha = 1{,}43177$, $n_D = 1{,}43385$, $n_\beta = 1{,}43998$, $n_\gamma = 1{,}44453$ bei 25,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4362$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{18}	41,38	41,56	0,64	1,03
Gef.	41,58	41,75	0,68	1,06
EM	+ 0.20	+ 0,19	+ 0,04	+ 0,03
EΣ	+ 0,16	+ 0,15	+ 6 %	+ 3 %

1,1,3-Trimethylcyclohexen-2-on-4,  138,11.

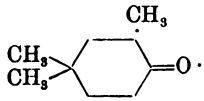
Der Körper wurde aus Cyclogeraniolen nach den Vorschriften von Wallach[1]) über das Nitrosat und Oxim dargestellt.

Siedep. 194—196°; Wallach: 195—196°. — $d_4^{16,3} = 0{,}9332$. $d_4^{20} = 0{,}930$; Wallach: 0,926.* — $n_\alpha = 1{,}47622$, $n_D = 1{,}47951$, $n_\beta = 1{,}48857$, $n_\gamma = 1{,}49645$ bei 16,3°. — $n_D^{20} = 1{,}4779$; Wallach: 1,4772.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O$	40,89	41,11	0,74	1,19
Gef.	41,76	42,01	0,92	1,51
EM	+ 0,87	+ 0,90	+ 0,18	+ 0,32
EΣ	+ 0,63	+ 0,65	+ 24 %	+ 27 %

[1]) Diese Annalen 324, 102 ff (1902).

Digitized by Google

1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4,  140,13.

Um vom ungesättigten zum gesättigten Keton zu gelangen, schlug Wallach den damals üblichen Weg über das gesättigte Carbinol ein. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man das inzwischen eingebürgerte Verfahren der katalytischen Reduktion in Gegenwart von Palladium benutzt. Das ungesättigte Keton wurde dabei in Methylalkohol gelöst.

Um möglichst sichere Werte zu erhalten, bestimmte man die Konstanten nach einer zweiten Destillation nochmals.

Ia. Siedep. = 190—191°; Wallach: 191°. — $d_4^{15,15} = 0{,}9061$. — $d_4^{20} = 0{,}902$; Wallach: 0,900.* — $n_\alpha = 1{,}44927$, $n_D = 1{,}45145$; $n_\beta = 1{,}45757$, $n_\gamma = 1{,}46254$ bei 15,15°. — $n_D^{20} = 1{,}4493$; Wallach: 1,4540.*

Ib. $d_4^{16,45} = 0{,}9045$. — $d_4^{20} = 0{,}902$. — $n_\alpha = 1{,}44907$, $n_D = 1{,}45130$, $n_\beta = 1{,}45732$, $n_\gamma = 1{,}46240$ bei 16,45°. — $n_D^{20} = 1{,}4497$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O''$		41,38	41,57	0,65	1,05
Gef.	Ia	41,50	41,68	0,66	1,06
	Ib	41,56	41,74	0,66	1,06
EM (Mittel)		+ 0,15	+ 0,14	+ 0,01	+ 0,01
EΣ	„	+ 0,11	+ 0,10	+ 2%	+ 1%

(Geschlossen den 22. November 1919.)

Digitized by Google

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Zur Kenntnis des Anthracens.

VI. Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone:

von *Kurt H. Meyer* und *Albert Sander*.

(Eingelaufen am 7. Juli 1919.)

Vor längerer Zeit hat Kurt H. Meyer[1]) gezeigt, daß das 9-Oxyanthracen in zwei desmotropen Formen auftritt, dem Anthron (stabil) und dem Anthranol (labil); die gleiche Desmotropie fand sich beim 9,10-Dioxyanthracen, dessen desmotrope Formen das Oxanthron (labil) und das Anthrahydrochinon (stabil) sind. Der Eintritt der Hydroxylgruppe in p-Stellung hatte die Gleichgewichtsverhältnisse vollständig verschoben; während beim Anthron die Ketoform die stabile ist, ist beim Oxanthron die Ketoform labil und nur auf Umwegen zu erhalten.

Dementsprechend zeigte sich auch bei einer Gleichgewichtsbestimmung, die von Kurt H. Meyer und A. Sander[2]) mit einer besonderen Titrationsmethode ausgeführt wurde, daß das Anthron beim Gleichgewicht in alkoholischer Lösung etwa 11 Proz. Phenolform, das Oxanthron dagegen etwa 96 Proz. der Anthrahydrochinonform enthielt.

Wir haben nun im folgenden die Desmotropieverhältnisse der im Seitenkern durch Hydroxyl substituierten Anthrone und Oxanthrone studiert, um über den Einfluß, den die Hydroxylgruppen ausüben, Klarheit zu erhalten.

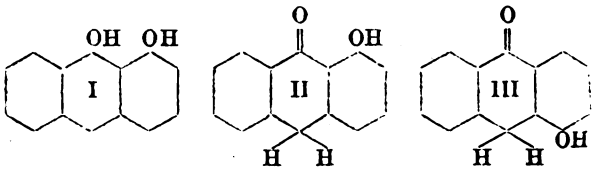
[1]) Diese Annalen **379**, 37 (1911).

[2]) Diese Annalen **396**, 141 (1913).

Digitized by Google

1. α-Oxyanthron und α-Oxyanthranol.

Durch Reduktion von α-Oxyanthrachinon mit Hydrosulfit und Alkali oder mit Zinn und Salzsäure haben die Höchster Farbwerke[1]) einen gelblichen, krystallisierten Körper vom Schmelzp. 133—135° erhalten, den sie als α-Oxyanthranol (I) bezeichnen. Eine eingehende Betrachtung zeigte uns, daß in ihm zweifellos das α-Oxyanthron vorliegt; ob es sich dabei um die Verbindung II oder die Verbindung III handelt, ist vorerst nicht zu entscheiden. Der Einfachheit halber wird im folgenden stets die Formel II gebraucht werden.



Der Körper zeigt nämlich, in Alkohol gelöst, keine Fluorescenz und entfärbt nicht Bromlösung; beides müßte er tun, falls er das echte Oxyanthranol wäre. Dagegen stellt sich blaugrüne Fluorescenz, also Umlag[illegible]rung zum Anthranol, ein beim Kochen der alkoholisch[illegible]n Lösung, besonders rasch auf Zusatz einiger Tropfen [illegible]onz. Salzsäure. Fügt man nunmehr Brom hinzu, so w[illegible]rd es entfärbt und bei genügendem Bromzusatz — wen[illegible] alles Oxyanthranol bromiert ist — verschwindet die [illegible]luorescenz. Eine quantitative Titration ergab, daß in [illegible]er alkoholischen Gleichgewichtslösung 3—4 Proz. C[illegible]yanthranol vorhanden sind.

Interessant ist das Verhalten gegen [illegible]kali. Verdünnte Natronlauge löst den Körper mit hellg[illegible]ber Farbe; die Lösung ist anscheinend kurze Zeit ganz l[illegible]tbeständig. Beim Erwärmen jedoch wird die Lösung o[illegible]ngerot und nunmehr wird sie rasch an der Luft oxydi[illegible], was man

[1]) D.R.P. 242053 Friedländer, Fortschritte [illegible] Teerfarbenfabrikation 10, 532 (1910—12). A.P. 1025174 [illegible]Welde und B. Homolka.

Digitized by Google

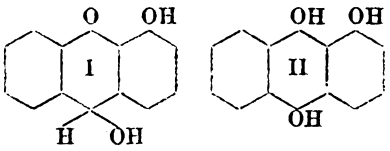
leicht an der roten Farbe des alkalischen Oxyanthrachinons erkennen kann. Offenbar ist erst durch das Erwärmen die Umlagerung in die autoxydable Anthranolform bewirkt worden. Es gelang übrigens nicht, das Enol aus der alkalischen Lösung herauszupräparieren, stets wurde nur das rückisomerisierte Oxyanthron erhalten.

Durch diese Beobachtungen findet auch eine Reaktion ihre Erklärung, die in dem oben erwähnten Patent[1]) beschrieben wird. Der Körper kondensiert sich mit Isatinchlorid oder -anilid zu indigoiden Farbstoffen, und zwar tritt die neue Gruppe in den Seitenkern in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Durch die Formulierung als α-Oxyanthron wird es erst verständlich, warum die Kondensation nicht an dem meso-Kohlenstoffatom eintritt; denn als Anthranol würde der Körper den Ort der größten Reaktionsfähigkeit in seiner meso-Stelle, in p-Stellung zur meso-Hydroxylgruppe haben; wissen wir doch, daß das Anthranol zu den allerreaktionsfähigsten Phenolen gehört.

Der Vergleich zwischen Anthron und α-Oxyanthron lehrt also, daß die Hydroxylgruppe in α-Stellung die Anthronform begünstigt.

2. *1-Oxy-oxanthron und 1-Oxyanthrahydrochinon.*

Wir haben weiterhin auch die Desmotropie des 1-Oxy-oxanthrons (I) und 1-Oxyanthrahydrochinons (II) untersucht. Nach den Erfahrungen am Oxanthron selbst



begünstigt die Hydroxylgruppe in 10-Stellung die Enolform, während sie in 1-Stellung nach den eben beschriebenen Versuchen den entgegengesetzten Einfluß ausübt. Es war so zu erwarten, daß das Gleichgewicht

[1]) D.R.P. 242053.

Digitized by Google

zwischen dem des α-Oxyanthrons (3 Proz. Enol) und dem des Oxanthrons (96 Proz. Enol) liegt. Tatsächlich ergibt die Titration der Gleichgewichtslösung in Alkohol einen Enolgehalt von etwa 10 Proz.

Das 1-Oxy-oxanthron stellten wir durch Hydrolyse des 1-Oxy-10-bromanthrons mit verdünntem Aceton dar; letzteres war leicht durch Bromieren des α-Oxyanthrons zu erhalten. Der Körper löst sich fluorescenzlos in Alkohol auf, zeigt aber beim Kochen auf Zusatz von etwas Salzsäure bald starke Fluorescenz, ein Zeichen, daß er sich teilweise zum 1-Oxyanthrahydrochinon isomerisiert.

Das durch alkalisches Verküpen des α-Oxyanthrachinons gewonnene 1-Oxyanthrahydrochinon ist in festem Zustande beständig, in Lösung isomerisiert es sich rasch zum größten Teil in das Keton.

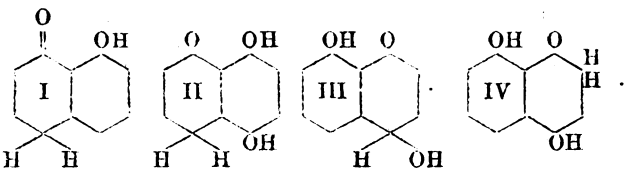
3. *1,4-Dioxy-oxanthron und 1,4-Dioxyanthrahydrochinon.*

Das von Liebermann zuerst durch Reduktion von Chinizarin mit Zinn und Salzsäure erhaltene „Chinizarinhydrür" ist das 1,4-Dioxy-oxanthron. Das isomere 1,4-Dioxyanthrahydrochinon konnten wir leicht durch alkalische Reduktion des Chinizarins oder durch Erwärmen des „Chinizarinhydrürs" mit verdünnter Alkalilauge erhalten. Es ist die instabile Form, beim Umkrystallisieren lagert es sich sofort in das isomere Keton um. Die zweite α-ständige Hydroxylgruppe verstärkt also in so hohem Grade den ketisierenden Einfluß der ersten, daß hier sogar im Gegensatz zum unsubstituierten Anthrahydrochinon das Hydrochinonderivat instabil, das Oxanthronderivat stabil ist.

Überblicken wir die so gewonnenen Resultate, so läßt sich folgendes über die Beständigkeit der Phenol- bzw. Ketonformen aussagen: Die Phenole sind eher zur Ketisierung befähigt als die Hydrochinone; die Tendenz zur Ketisierung wächst durch Eintritt von Hydroxylgruppen im Seitenkern in α-Stellung. Dies läßt einen Schluß ziehen auf die Möglichkeit der Keto-Enolisomerie auch

Digitized by Google

bei Naphthalinphenolen; am ehesten wird es möglich sein, die Ketoform eines α-Naphthols zu erhalten, das im Seitenkern eine oder besser noch zwei Hydroxylgruppen in α-Stellung enthält (I und II):



Tatsächlich ist nun eine Isomerie bei 1,4,5-Trioxynaphthalin (Hydrojuglon) bekannt; sie wird von Willstätter und Wheeler[1]) als Keto-Enolisomerie gedeutet, und die Formeln III und IV werden als Beispiele derartiger Möglichkeiten für die Hydrojuglone angeführt. Wenn wir nun unsere Ergebnisse aus der Anthracenreihe auf die Naphthalinreihe übertragen dürfen, so ist für das Hydrojuglon aus Analogiegründen die oben ausgeführte Formel (II) vorzuziehen.

4. Enol- und Ketoform des Leukopurpurins.

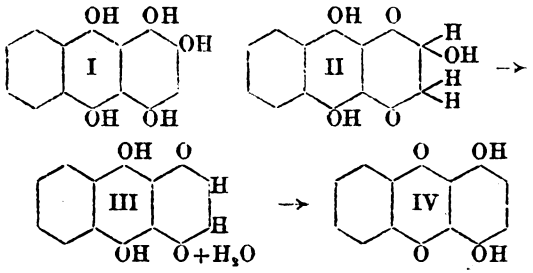
Wir haben im Anschluß hieran noch eine merkwürdige Verbindung untersucht, die durch Reduktion von Purpurin entsteht, bei der Oxydation der alkalischen Lösung in Chinizarin übergeht und als Leukochinizarin I in der Patentliteratur[2]) beschrieben ist. Der Körper hat nun zweifellos die Formel $C_{14}H_{10}O_5$, ist also aus Purpurin ($C_{14}H_8O_5$) durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstanden, und ist ein Isomeres des Leukopurpurins (1,2,4-Trioxyanthrahydrochinons) (1), aus dem er — wie wir fanden — durch Erwärmen in Eisessig entsteht. Der Körper geht nicht durch Oxydation, sondern durch Wasserabspaltung in Chinizarin über, und gibt auf keine Weise das Purpurin zurück. Wir glauben ihm

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2796 (1914).

[2]) D.R.P. 89027 Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 322 (1894—97).

Digitized by Google

demnach Formel II zuschreiben zu müssen, die eine Ketoform des Leukopurpurins darstellt und gut die ganzen Verhältnisse, namentlich die Entstehung aus Leukopurpurin (I) durch Ketisierung und den Übergang in Chinizarin durch Anhydrisierung (III und IV) erklärt.



Endlich haben wir auch noch das von Liebermann zuerst beschriebene β-Oxyanthranol näher betrachtet, ohne jedoch etwas Endgültiges über die Desmotropieverhältnisse aussagen zu können. Doch scheint der stabile Körper hier das Enol zu sein; denn es bildet schon in der Kälte mit wäßrigen Alkalien rote, luftempfindliche Lösungen und löst sich mit starker Fluorescenz in Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Kali und säuert an, so ist die Fluorescenz nicht vermehrt, was der Fall sein müßte, wenn der Körper erst durch diese Behandlung in das Enol verwandelt worden wäre. Eine quantitative Bestimmung des Gleichgewichts war jedoch nicht möglich, da auch durch überschüssiges Brom die Fluorescenz nicht zum Verschwinden zu bringen war.

Experimenteller Teil.

1-Oxyanthron.

Bestimmung des Gleichgewichts.

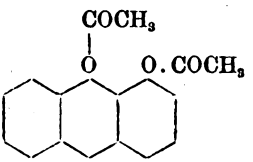
Es wurden 0,1—0,2 g Substanz in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Eine gleiche Probe wurde mit alkoholischem Alkali in das Enol verwandelt und sofort mit

Digitized by Google

konz. Salzsäure angesäuert. Beide Lösungen wurden dann etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und am nächsten Tage mit titrierter alkoholischer Bromlösung bis zum Aufhören der Fluorescenz titriert. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, der abgeblendet war und dessen Licht durch eine Linse von 1 cm Durchmesser in einem scharf begrenzten Kegel in die Lösung fiel.

g Substanz	ccm $^n/_{10}$-Br	% Enol
0,1542	0,44	3,0
0,1458	0,48	3,5

1-Oxyanthranol-1,9-diacetat,



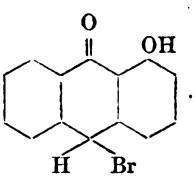
Läßt man auf *α*-Oxyanthron in Pyridin Säurechloride einwirken, so entstehen in guter Ausbeute die Diacylverbindungen des *α*-Oxyanthranols. Das Diacetat bildet farblose bis schwach gelbstichige Nadeln, die noch in starker Verdünnung in Alkohol prachtvoll kornblumenblau fluorescieren. Schmelzp. (zweimal aus Benzin) 148 bis 149°. In der Kälte ist es in verdünnten wäßrigen Alkalien unlöslich; beim Erwärmen findet Verseifung statt.

0,1392 g gaben 0,3749 CO_2 und 0,0642 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.
C	73,47	73,45
H	4,76	5,02

Das entsprechende *Dibenzoat* bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 191°.

1-Oxy-9-bromanthron,



α-Oxyanthron wird in warmem Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der eventuell filtrierten Lösung solange

Digitized by Google

eine konz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt, bis die Bromfarbe eben bestehen bleibt. Die ursprünglich gelbe Farbe der Oxyanthronlösung schlägt beim Bromieren nach grün um, so daß das Auftreten der Bromfärbung recht gut zu erkennen ist. Man stellt die bromierte Lösung in Eis, worauf sich der Bromkörper in gelben Krystallen ausscheidet. Gießt man vorsichtig ab und verwendet die Mutterlauge zu neuen Bromierungen, so erhält man das α-Oxybromanthron in sehr guter Ausbeute.

Aus Benzin in großen gelben, glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln. Von 130° an sintern die Krystalle zu einer schwarzen Masse zusammen; Schmelzp. 273° unter Zersetzung.

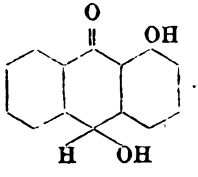
0,2120 g gaben 0,993 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_9O_2Br$	Gef.
Br	27,65	26,91

Der Körper spaltet leicht Bromwasserstoff ab, daher der niedrige Bromwert der Analyse. Beim Kochen der Xylollösung mit Kupferpulver konnte ein bromfreier Körper erhalten werden, der in hellgelben, platten Prismen von rhombischem Querschnitt krystallisiert. Schmelzpunkt nach vorhergehendem Sintern bei 188—189°. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Alkalien in der Wärme löslich mit tiefgelber Farbe, die beim Schütteln an der Luft oder auf Zusatz eines Tropfens Ferricyankalilösung rasch dunkelbraun wird. Auf Zusatz von Zinkstaub kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Vermutlich liegt das α,α-Dioxyderivat des Dianthrons vor, das zu dem entsprechenden Zweikernchinon, dem α,α-Dioxybianthron, oxydiert wird.

1-Oxy-9-oxanthron,



1 g 1-Oxy-9-bromanthron wird in 10 ccm Aceton, das mit 2 ccm Wasser verdünnt ist, kürzere Zeit gekocht.

Digitized by Google

Die grünliche Farbe der Lösung geht in ein gelbliches Orange über. Man versetzt vorsichtig mit Wasser, bis Trübung eintritt. Beim Abkühlen krystallisiert das 1-Oxy-9-oxanthron in hellgelben Nadeln aus, die sich in der Kälte in den meisten Lösungsmitteln schwer lösen. Aus Benzin in prachtvollen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 135—137°. Ausbeute: 0,5 g.

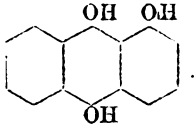
0,1630 g gaben 0,4458 CO_2 und 0,0680 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gef.
C	74,34	74,59
H	4,43	4,67

Kocht man eine Probe des Oxanthrons in Alkohol mit zwei Tropfen konz. Salzsäure, so wird die hellgelbe Farbe der Lösung vertieft und es tritt prachtvolle blaugrüne Fluorescenz auf, ein Zeichen der teilweisen Umlagerung in das Enol.

Das 1-Oxyoxanthron löst sich mit tief gelbroter Farbe in verdünnten wäßrigen Alkalien. Beim Kochen geht die Farbe in ein dunkles, braunstichiges Rot über. Die Lösung ist jetzt luftempfindlich und gibt beim Schütteln an der Luft die bläulichrote Farbe des α-Oxyanthrachinonsalzes. Alkoholisches Alkali löst sofort mit der Farbe des Enols.

1-Oxyanthrahydrochinon,



5 g α-Oxyanthrachinon werden in einem Überschuß verdünnter, wäßriger Natronlauge gelöst und in der Wärme mit etwa 10 g Zinkstaub verküpt. Die rasch gekühlte Küpe gießt man in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure; hierbei und während der folgenden Operationen arbeitet man ständig im Kohlensäurestrom, um Oxydationen durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Die ausgeschiedenen dunkelgrünen Flocken werden ausgeäthert; die olivbraune, stark grün fluorescierende Ätherlösung

Digitized by Google

wird mehrfach mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. So erhält man dunkelolivgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 204—206°. Beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein, wahrscheinlich durch teilweise Umlagerung in das Keton.

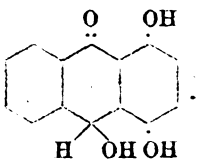
Die Analyse dieses äußerst oxydablen Körpers ergab zu niedrige Werte für Wasserstoff. Vermutlich war ein Teil trotz der Vorsichtsmaßregeln bereits oxydiert.

0,1448 g gaben 0,3951 CO_2 und 0,0515 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gef.
C	74,34	74,42
H	4,43	3,98

Der Körper isomerisiert sich rasch. Alkoholische Lösungen verlieren rasch, besonders auf Zusatz von Katalysatoren, die Fluorescenz.

1,4-Dioxyoxanthron,



Der von Liebermann als Chinizarinhydrür bezeichnete und als 1,4-Dioxyanthrahydrochinon formulierte Körper ist zweifellos das Ketonderivat; das isomere echte 1,4-Dioxyanthrahydrochinon entsteht beim Verküpen des Chinizarins. Die Fluorescenz, die das Keton zeigt, ist hier auf die 1,4-Hydroxyle des Seitenkerns zurückzuführen — Chinizarin fluoresciert ja auch — und kein Anzeichen für ein Anthracenderivat.

Folgende Darstellung ist die zweckmäßigste:

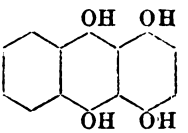
10 g Chinizarin werden in 75 ccm Eisessig mit 10 g Zinn unter Rückfluß gekocht und im Laufe von $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden portionsweise 25 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Das Chinizarin geht nach und nach in Lösung, deren Farbe schließlich durchsichtig gelb, in dicken Schichten orange wird. Auf Zusatz von 20 ccm kochendem Wasser zur abfiltrierten Eisessiglösung krystallisieren sofort 9 g gelber Nadeln aus, so daß die ganze Masse

Digitized by Google

breiig erstarrt. Schmelzpunkt aus Benzin 157—158° nach vorhergehendem Weichwerden.[1])

Löslich in Alkohol mit gelber Farbe und starker blauer Fluorescenz. Kocht man die Lösung mit einer Spur Salzsäure, so vertieft sich die gelbe Farbe und die Fluorescenz geht ins Grünliche über. Mit 20prozentigem wäßrigen Alkali entsteht in der Kälte eine gelbbraune Lösung, die durchaus luftbeständig ist. Erwärmt man aber die Lösung, so geht die bräunliche Farbe in ein leuchtendes Rot über und die Lösung wird enorm luftempfindlich. Es bildet sich sofort das blauviolette Chinizarinsalz.

Bemerkenswert ist die Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung der alkalischen Lösung. In sehr stark verdünnter Natronlauge geht die braune Farbe des Oxanthrons auch in der Kälte rasch in die rote des Enols über, das dann an der Luft augenblicklich zum Chinizarin oxydiert wird.

1,4-Dioxyanthrahydrochinon, 

,

läßt sich durch Fällen der roten alkalischen Zinkstaubküpe des Chinizarins mit verdünnter Säure als brauner Niederschlag erhalten, der getrocknet bei 131—136° schmilzt; peinlichster Ausschluß von Sauerstoff ist erforderlich. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit leuchtend roter Farbe; die Lösung in Alkohol reagiert, im Gegensatz zur isomeren Ketoform, sofort mit Brom und ist autoxydabel.

Fügt man zu der stark grün fluorescierenden alkoholischen Lösung des Enols einige Tropfen alkoholischer Bromlösung zu, so verschwindet die grüne Fluorescenz, die Lösung wird gelbrot und bläulich fluorescierend und

[1]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation IV, 322: Schmelzp. 150°.

Digitized by Google

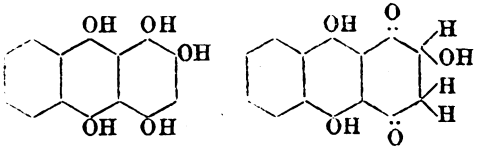
es fallen rote Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt (198—199°) als Chinizarin erweisen.

Das Enol färbt sich im Exsiccator zuweilen rot durch oberflächliche spurenweise Oxydation zum Chinizarin. Auch beim Umkrystallisieren, wobei sich das Enol stets in das stabilere Keton umlagert, erhält man rotgefärbte Nadeln. Die gleichen Krystalle erhält man, wenn man das gelbe Keton mit einer Spur Chinizarin zusammen umkrystallisiert.

Besonders rasch erfolgt die Umlagerung des Enols in das Keton in alkoholischer Lösung auf Zusatz einer Spur ätherischer Salzsäure. Kocht man eine solche Lösung des Enols, so wird die tiefrote Farbe rasch heller und die starke grüne Fluorescenz geht zurück. Beim Erkalten fallen rote Nadeln des mit Chinizarin verunreinigten Ketons aus, die in Alkohol viel schwerer löslich sind als das isomere Enol.

Enol- und Ketoform des Leukopurpurins.

1,2,4-Trioxyanthrahydrochinon und 1,4-Diketo-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydroanthrahydrochinon.



Versetzt man eine Suspension von fein gepulvertem Purpurin in Eisessig in der Kälte mit Zinkstaub, so geht das Purpurin mit hellgrüngelber Farbe in Lösung. Die Lösung ist dann äußerst autoxydabel. Sie wurde unter peinlichem Luftabschluß filtriert und in zwei Teile geteilt. Durch den einen Teil wurde Luft durchgeleitet, wobei sofort eine orangegelbe bis rote Färbung auftrat. Es wurde Wasser zugefügt und der sich ausscheidende Zinklack des Purpurins durch etwas konz. Salzsäure zersetzt. Es fielen rote Nadeln aus, die durch Schmelzpunkt, Misch-

Digitized by Google

probe und Absorptionspektrum als Purpurin identifiziert wurden. Die Lösung enthielt also das Leukopurpurin, aus dem sich durch Oxydation das Purpurin zurückbildete.

Der zweite Teil der abfiltrierten Lösung wurde unter Luftabschluß aufgekocht. Er war nunmehr gegen Luftsauerstoff vollkommen beständig und ließ beim Versetzen mit Wasser die dem Leukopurpurin isomere als Leukochinizarin I in der Patentliteratur beschriebene Verbindung ausfallen; Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 162—163°.

0,1237 g gaben 0,2950 CO_2 und 0,0454 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$	Gef.
C	65,09	65,00
H	3,91	4,10

Die Verbindung ist gegen Brom in Alkohol auch beim Erwärmen beständig. Sie löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe, die bald durch Chinizarinbildung erst rötlich, dann bläulich wird. Die Chinizarinbildung tritt auch in ausgekochter, vollständig sauerstoffreier Natronlauge bei Luftabschluß auf, ist also keine Oxydation. Die Verbindung löst sich ferner in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in die charakteristische Farbe des Chinizarins übergeht. Schweflige Säure tritt hierbei nicht auf; es handelt sich nicht um eine Oxydation, sondern um Abspaltung von Wasser.

Digitized by Google

VII. Die Alkylierung des Anthranols;

von *Kurt H. Meyer* und *Hans Schlösser*.

Die Methylierung des Anthranols ist von Hallgarten[1]), die Äthylierung von Goldmann[2]) untersucht worden. Der erstere erhielt aus Anthranol mit Kalilauge und Jodmethyl nur das p,p-Dimethylanthron, der letztere mit Jodäthyl den Anthranoläthyläther, der als Öl beschrieben wird, ferner den p-Äthylanthranoläthyläther (Schmelzp. 77°) und das Diäthylanthron (Schmelzp. 136°).

Wir haben, um die durch diese Arbeiten noch offen gelassenen Lücken auszufüllen und in Fortsetzung der Arbeit des einen von uns über die Alkylierung des Anthrahydrochinons,[3]) das Problem von neuem studiert.

Dimethylsulfat und Diäthylsulfat führten glatt zur Bildung der entsprechenden Sauerstoffäther, ohne daß Kernalkylierung eintrat. Der Methyläther schmilzt bei 94°; der Äthyläther bei 80°. Das von Goldmann als der Äthyläther bezeichnete ölige Produkt ist offenbar ganz unrein gewesen. Beide zeigen starke Fluorescenz, reagieren schnell mit Brom und kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, wobei die Alkylgruppe abgespalten wird.

Mit Jodmethyl entsteht hauptsächlich der noch unbekannte p-Methylanthranolmethyläther (Schmelzp. 147°), während das von Hallgarten beschriebene Dimethylanthron nur in geringer Menge erhalten wurde.

Jodäthyl wirkt in Übereinstimmung mit den Angaben Goldmanns ganz ähnlich.

Die Alkylsulfate wirken also anders wie die Alkylhalogenide; sie zeigen größere Tendenz, unter direktem Austausch des Metalls Sauerstoffäther zu bilden.

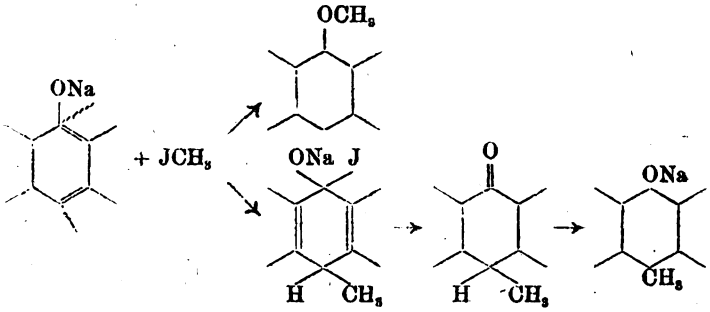
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2508 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1176 und 2505 (1888).
[3]) Diese Annalen 379, 37 (1911).

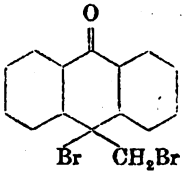
Digitized by Google

während das Halogenalkyl Kernalkylierung bewirkt. Den gleichen Unterschied in der Alkylierung zwischen Alkylsulfaten und -halogeniden haben Herzig und Ertal am Phloroglucin,[1]) ferner Willstätter und Clarke[2]) am Diacetbernsteinester gefunden.

Nach unserer Meinung ist die Bildung des Gemisches der drei Verbindungen bei der Einwirkung von Jodalkyl folgendermaßen nach Michael zu deuten: von den beiden bekannten Desmotropen, Anthron und Anthranol, ist nur letzteres in der alkalischen Lösung vorhanden. Jodalkyl gibt nun teils durch direkte Umsetzung den Sauerstoffäther, teils lagert es sich an die aktiven Doppelbindungen des Anthranols an und gibt p-Alkylanthron, das in der alkalischen Lösung umgelagert wird zum p-Alkylanthranol. Dieses reagiert in der gleichen Weise mit Jodalkyl: teils bildet es den Sauerstoffäther, teils lagert es Jodalkyl an und gibt Dialkylanthron.



p-Methylanthranolmethyläther nimmt beim Behandeln mit Brom zwei Atome Brom auf und spaltet eine Methylgruppe ab; es entsteht das Brommethylbromanthron, das sich durch Anlagerung und gleichzeitige Substitution in



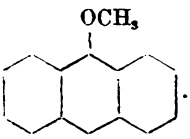
[1]) Monatsh. f. Chem. 32, 491 (1911); 31, 827 (1910).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 291 (1914).

Digitized by Google

der Methylgruppe bildet. Der Körper ist identisch mit dem weiter unten beschriebenen Dibromid des Anthramethylenchinons.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir weiter auch die Einwirkung von Jodmethyl und Dimethylsulfat auf das Mesoanthramin studiert, um zu sehen, ob hier auch „Kernalkylierungen" stattfinden. Wir kamen jedoch nicht zu brauchbaren Resultaten und so haben wir schließlich das Methylmesoanthramin, dessen Eigenschaften wir auch kennen lernen wollten, auf andere Weise dargestellt, nämlich durch Umsetzung von Anthron mit Methylamin. Es ist in seiner intensiven Fluorescenz, seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber Brom usw. dem Mesoanthramin sehr ähnlich und wird wie dieses durch Brom zu einer dimolekularen Base (Dimethyl-dianthrondiimin) oxydiert.

Experimenteller Teil.

Anthranolmethyläther, 

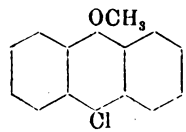
2 g Anthron, in wenig siedendem Alkohol gelöst, werden mit Alkali versetzt, wobei die Gelbfärbung des Anthranols auftritt. Nun wird wenig Dimethylsulfat zugesetzt und die heftig reagierende und aufschäumende Flüssigkeit unter Zugabe weitern Dimethylsulfats bis zur Entfärbung geschüttelt. Es wird wieder alkalisch gemacht und wie oben so lange verfahren, bis die Natronlauge keine Färbung mehr hervorbringt, d. h. alles Anthron umgesetzt ist. Hierzu sind etwa 6 g Dimethylsulfat erforderlich. Gegen Ende der Reaktion treten weiße Krystalle auf, die sich beim Erkalten vermehren. Sie werden abgesaugt und mit verdünnter Lauge und Hydrosulfit zweimal ausgekocht, wobei wenig Anthrachinon in Lösung geht. Die Krystalle sind nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus äußerst wenig hochsiedendem Benzin

Digitized by Google

feste, derbe Blätter vom Schmelzpunkt 94°. Ausbeute 1,5 g an reinem Produkt. Die alkoholische Lösung fluoresciert blau, in Säuren ist die Substanz unlöslich.

0,1503 g gaben 0,4765 CO_2 und 0,0787 H_2O.
0,2088 g „ 0,2286 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{15}H_{12}O$	Gef.
C	86,49	86,47
H	5,7	5,86
CH_3	7,21	7,00

10-Chloranthranolmethyläther, 

2 g Anthranolmethyläther werden in wenig Benzol gelöst und in der Siedehitze mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (ungefähr 2 g) versetzt. Unter stürmischen Aufbrausen reagiert der Äther. Nach kurzem Kochen wird die Flüssigkeit im Vakuum eingeengt und in einer Schale am Gebläsestrom rasch zur Krystallisation gebracht. Aus Ligroin, in dem eine äußerst schwache Fluorescenz bemerkbar ist, umkrystallisiert, zeigen die derben gelblichen Krystalle den Schmelzp. 154°. Eine qualitative Bestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein einer Methylgruppe.

0,2047 g gaben 0,5539 CO_2 und 0,0808 H_2O.
0,1286 g „ 0,808 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{11}OCl$	Gef.
C	73,96	73,80
H	4,54	4,67
Cl	15,3	15,57

10-Bromanthranolmethyläther.

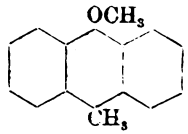
1,5 g Anthranolmethyläther, in äußerst wenig (1 ccm) Schwefelkohlenstoff gelöst, werden mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise unter starker Kühlung versetzt, bis die Bromfarbe bestehen bleibt. Es krystallisieren weiße Krystalle aus, die sich auf Zu-

Digitized by Google

satz von Gasolin vermehren. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man 0,4 g Bromprodukt vom Schmelzp. 145°. Die Lösungen fluorescieren sehr schwach. Das Vorhandensein einer Methoxylgruppe wurde qualitativ nachgewiesen.

0,1710 g gaben 0,1139 AgBr.
0,1544 g „ 0,1036 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{11}OBr$	Gef.	
Br	27,84	28,34	28,42

Methylanthranolmethyläther, 

12 g Anthron wurden mit einer Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 40 g Methyljodid $3^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden gehalten. Läßt man nun längere Zeit (fast zwei Tage) stehen, so entstehen neben einer geringen Menge eines dunklen Öls gut ausgebildete Krystalle (wechselnde Ausbeute, höstens 10 g). Die Substanz zeigt, durch zweimaliges Kochen mit Natronlauge und Hydrosulfit von Anthron und Anthrachinon befreit und wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzp. 147°. Der Körper ist ein Isomeres des von Hallgarten beschriebenen Dimethylanthrons, von dem er sich durch seine Fluorescenz, durch seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Brom und die Anwesenheit einer Methoxylgruppe unterscheidet.

0,1921 g gaben 0,6079 CO_2 und 0,1110 H_2O.
0,2245 g „ 0,2375 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{16}H_{14}O$	Gef.
C	86,49	86,31
H	6,30	6,46
CH_3	6,79	6,78

Aus dem Öl wurde durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Ligroin ein darin leicht löslicher Körper vom Schmelzp. 95° in sehr geringer Ausbeute herauspräpariert, der sich nicht mit Brom verband und dessen

Digitized by Google

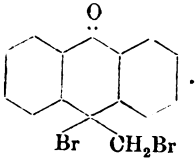
Lösung nicht fluorescierte. Es war das *Dimethylanthron*, das Hallgarten als einziges Produkt der Methylierung erhalten hat.

0,0872 g gaben 0,2745 CO_2 und 0,0494 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O$	Gef.
C	86,49	85,87
H	6,30	6,33

Da der ebenfalls bei 95° schmelzende Anthranolmonomethyläther denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff wie Dimethylanthron enthält, wurde der Mischschmelzpunkt genommen, der (gegen 80°) bewies, daß die Substanzen verschieden sind.

Brommethylbromanthron,



1 g Methylanthranolmethyläther, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, wird mit bromhaltigem Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung bis zur bleibenden Rötung versetzt. Es fallen bald gelbe Krystalle aus, die mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus wenig Chloroform umkrystallisiert werden. Schmelzp. 135—140° unter Verkohlung und Bromwasserstoffentwicklung, Schwärzung bei 120°. Die Konstitution wurde durch die Synthese aus Anthramethylenchinon und Brom sichergestellt.

0,05578 g gaben 0,1009 CO_2 und 0,0146 H_2O.
5,402 mg „ 5,54 AgBr.

Methoxylbestimmung negativ.

	Ber. für $C_{15}H_{10}OBr_2$	Gef.
C	49,19	49,33
H	2,73	2,93
Br	43,71	43,65

Anthranoläthyläther.

5 g Anthron werden in wenig Alkohol heiß gelöst und wie beim Alkylieren mit Methylsulfat (s. S. 128) in

Digitized by Google

der Hitze in alkalischer Lösung mit Diäthylsulfat äthyliert, wozu etwa 8 g verbraucht werden. Beim Erkalten entstehen reichlich Krystalle und ein dickflüssiges Öl. Die Krystalle, aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigen den Schmelzp. 73°, während das Öl mit Gasolin in sehr großen gelblichen klaren Tafeln des gleichen Körpers krystallisiert. Gesamtausbeute 3,5 g reines Produkt.

0,1703 g gaben 0,5398 CO_2 und 0,0936 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O$	Gef.
C	86,49	86,44
H	6,31	6,15

Mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht ein sehr unbeständiges Produkt, das leicht Brom und Bromwasserstoff abspaltet und beim Umkrystallisieren aus Essigester völlig in Anthrachinon übergeführt wird.

Bei der Einwirkung von Amylnitrit und ein bis zwei Tropfen konz. HCl in Eisessig fällt nach einer stürmischen Reaktion bald ein krystallinischer Niederschlag, der aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert den Schmelzpunkt 238° zeigt. Nach Reaktionen (gelb bis rot gefärbte Lösungen in Natronlauge und konz. Schwefelsäure) und Analyse ist der Körper das Anthrachinonoxim.

0,0471 g gaben 0,1280 CO_2 und 0,0166 H_2O.
0,0458 g „ 0,1253 CO_2 „ 0,0148 H_2O.

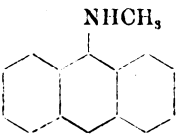
	Ber. für $C_{14}H_9O_2N$	Gef.	
C	75,3	74,12	74,61
H	4,0	3,93	3,60

Einwirkung von Jodäthyl auf Anthranol.

In Übereinstimmung mit Goldmann konnten wir bei der Alkylierung von 20 g Anthranol zwei gut krystallisierte Körper isolieren, das Diäthylanthron (2 g, Schmelzpunkt 135°) und den p-Äthylanthranoläthyläther (4 g, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Gasolin Schmelzp. 84°, während Goldmann 77° angibt). Aus dem hinterbleibenden Öl ließ sich noch eine kleine Menge Äthylanthranoläthyläther herauspräparieren, während der oben beschriebene An-

Digitized by Google

thranoläthyläther nicht rein erhalten, sondern nur indirekt durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nachgewiesen wurde, wobei etwas Anthrachinonphenylhydrazon entstand.

N-Methylmesoanthramin, 

4 g Anthron wurden mit 10 ccm 33prozentiger wäßriger Methylaminlösung im Rohr 12 Stunden auf 220° erhitzt. Es waren neben einem dicken Sirup gelbe Krystalle entstanden; es wurde alles in wenig lauwarmem Alkohol gelöst, abfiltriert und nach dem Abkühlen mit rauchender alkoholischer Salzsäure versetzt, worauf sich langsam das Chlorhydrat der Base in hellgelben Krystallen abschied. Schmelzp. 225°. Das Chlorhydrat wurde durch Schütteln mit Äther und Alkalilauge zersetzt und der Äther rasch verdampft, wobei die Base in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzp. 90° (Sintern bei 85°) herauskam. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zersetzlich und autoxydabel. Die Lösungen fluorescieren intensiv grün. Analysiert wurde das *Chlorhydrat.*

0,1948 g gaben 0,5300 CO_2 und 0,1055 H_2O.
0,2453 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck,

	Ber. für $C_{15}H_{14}NCl$	Gef.
C	74,00	74,20
H	5,8	6,05
N	5,73	5,40

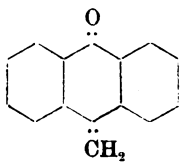
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Mesoanthramin wurde nur unverändertes Anthramin neben Anthrachinon erhalten; ebenso ergab die Einwirkung von Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung nur Anthrachinon.

Digitized by Google

VIII. Über das Methylenanthrachinon;

von *Kurt H. Meyer.*

Die einfachen Methylenchinone (Chinonmethide) haben mehrfach das Interesse der Chemiker erregt, da sie als die Grundsubstanzen vieler Farbstoffe aufzufassen sind. Doch haben vor einiger Zeit Pummerer und Cherbuliez[1]) zeigen können, daß mehrere in der Literatur als Methylenchinone beschriebene Körper ihren Namen zu Unrecht tragen und in Wirklichkeit Dehydrophenole sind. Nach einer neueren Mitteilung zweifelt Pummerer[2]) auch die Formel der übrigen Methylenchinone an, die nach seiner Meinung vermutlich ebenfalls als höher molekulare Körper, wahrscheinlich auch als Dehydrophenole aufzufassen sind. Um so wichtiger erschien es mir, ein echtes, unsubstituiertes Methylenchinon darzustellen, was in der Anthracenreihe am ehesten möglich erschien. Tatsächlich habe ich das Methylenchinon des Anthracens



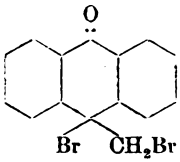
leicht erhalten können. An der Methylengruppe substituierte Derivate dieses Chinons sind bereits von R. Padova[3]) dargestellt worden, aber der einfache Körper ist noch unbekannt. Er entsteht leicht durch Kondensation einer kalten alkalischen Lösung von Anthranol mit überschüssigem Formaldehyd; es ist ein beständiger Körper von hellgelber Farbe, der sehr leicht zwei Atome Brom addiert und dabei das Dibromid liefert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2957 (1914).

[2]) Vortrag in der Münchner chem. Gesellschaft, 2. Juli 1919: Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1394 (1919).

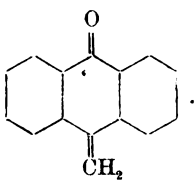
[3]) Ann. chim. phys. [8] 19, 353 (1910).

Digitized by Google



Von Zinkstaub in Eisessig wird er schon in der Kälte zu einem fluorescierenden Körper, der nicht rein zu erhalten war, reduziert; von Alkalihydrosulfit wird er zu einer gelben Küpe gelöst, wahrscheinlich zu p-Methylanthranol.

Oxydationsmittel erzeugen Anthrachinon: irgend eine Neigung zur Polymerisation wurde nicht beobachtet.

Methylenanthrachinon (Anthrachinonmethid), 

Anthron wird in heißer, luftfreier 5prozentiger Natronlauge zu Anthranol gelöst, die Lösung gekühlt, mit Schwefelsäure abgestumpft und in überschüssige gekühlte konz. Formaldehydlösung eingegossen. Bald fällt ein Niederschlag aus, der sich allmählich grünlich färbt. Nach 12stündigem Stehen filtriert man ab und krystallisiert aus Benzin um. Hellgelbe Prismen, Schmelzp. 148°

0,1900 g gaben 0,6075 CO_2 und 0,0800 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O$	Gef.
C	87,4	87,2
H	4,8	4,7

Molekulargewicht in gefrierendem Benzol.

0,4026 g gaben in 16,44 Benzol 0,307°.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O$	Gef.
M	206	215

Der Körper ist mit schwach hellgelber Farbe ziemlich löslich in Benzin, leichter in Methylalkohol, Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform. Wäßriges Alkali ver-

Digitized by Google

ändert ihn nicht, kochendes alkoholisches Kali löst ihn unter Veränderung mit brauner Farbe, wohl unter Addition von KOH.

Dibromid des Methylenanthrachinons (Brommethylbromanthron).

Das Methylenchinon addiert in Schwefelkohlenstoff momentan Brom. Es werden dabei zwei Atome Brom verbraucht, ohne daß Bromwasserstoff auftritt.

0,8 g Substanz verbrauchten 6,2 ccm 10prozentige Bromlösung, entsprechend zwei Atomen Brom.

Das Dibromid hinterbleibt beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes in stark lichtbrechenden farblosen Prismen, die sich bei 110° verfärben und bei 135—140° unter Gasentwicklung zersetzen. Sie sind nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem oben beschriebenen Bromierungsprodukt des Methylanthranolmethyläthers.

0,2545 g gaben 0,2620 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{10}OBr_2$	Gef.
Br	43,72	43,81

Herrn Dr. Peter Wertheimer danke ich für seine geschickte Unterstützung bei dieser Arbeit.

Digitized by Google

Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen, sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide;

von *Eugen Bamberger.*

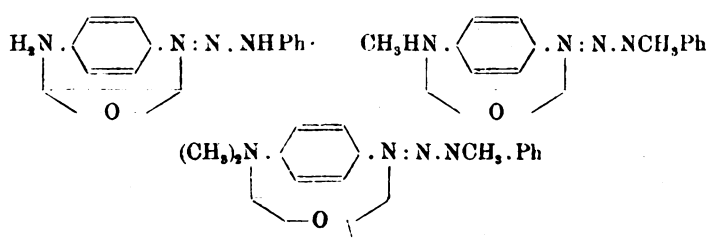
[Mitteilung aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich.]

(Eingelaufen am 6. August 1919.)

O. Fischer[1]) entdeckte gemeinsam mit E. Hepp im Jahre 1888 eine eigentümliche Klasse von Verbindungen, welche aus p-Nitrosoanilin, p-Nitromonomethylanilin, p-Nitrosodimethylanilin usw. einerseits und Phenylhydrazin, α-Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin usw. andrerseits entstehen:

$$3[C_6H_4.(\overset{1}{N}O).(\overset{4}{N}H_2)] + 2(C_6H_5.NH.NH_2)$$
Nitrosoanilin *Phenylhydrazin*
$$= 2(C_{12}H_{12}N_4O) + H_2O + C_6H_4.\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{N}H_2,$$
Phenylendiamin

eine Gleichung, deren enger Anschluß an die Wirklichkeit durch quantitative Versuche[2]) in sorgfältiger Weise festgestellt wurde. Die Eigenschaft der neuen Stoffe, sich mehr oder minder leicht, und zwar unter der Einwirkung von Mineralsäuren unter Entwicklung von Stickstoff zu zersetzen, gab Veranlassung, ihnen die Formeln

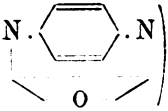


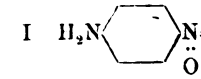
[1]) O. Fischer und Wacker, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 684, 2609 (1888); 22, 622 (1889).

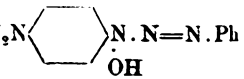
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

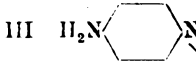
Digitized by Google

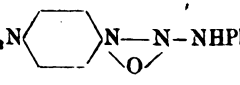
und dementsprechend die Namen „Diazobenzolnitrosoanilin" usw. beizulegen. „Die Entstehung wurde so angenommen, daß sich der Rest des Phenylhydrazins =N.NH.Ph bzw. =N.NR.Ph an den dreiwertigen Nitrosostickstoff direkt addiert."[1])

In neuester Zeit hat O. Fischer[2]) seine Ansichten etwas modifiziert. Indem er an die Stelle von V. Meyers „chinoider" Formel der Nitrosoaniline (z. B. statt $(CH_3)_2.N.C_6H_4.N$  die ältere von Baeyer-Caro (z. B. $(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$) setzt, gelangt er für das aus Nitrosoanilin und Phenylhydrazin entstehende „Diazobenzolnitrosoanilin" zu einer der Formeln:

I 

II 

III 

IV 

fügt aber hinzu, daß „für eine derartige Tautomerie vorläufig kein Beweis vorliegt". Welchem Symbol er den Vorzug gibt, ist aus dieser Formelzusammenstellung nicht sicher zu entnehmen; vielleicht II, denn es heißt gleich nachher:

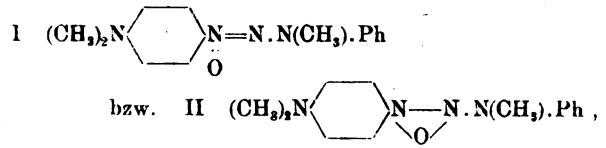
„Die von O. Fischer und Wacker erhaltenen, sog. Nitrosodiazokörper sind nichts anderes, als die in der Parastellung des Nitrosobenzolkerns substituierten Aminoderivate der durch E. Bamberger[3]) später bekannt gewordenen Diazooxyaminobenzole. Das Produkt aus Nitrosodimethylanilin und Methylphenylhydrazin von Fischer und Wacker erscheint in dieser Schreibweise folgendermaßen:

[1]) O. Fischer und Wacker, a. a. O. S. 2609.

[2]) Journ. prakt. Chem. **92**, 60 (1915).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2278 (1897); **32**, 1546, 3554 (1899). Zentralbl. 1909, II, 18.

Digitized by Google



also durchaus entsprechend der von E. Bamberger aufgestellten Formel für das Produkt aus Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin."

Ich habe mir bald nach Entdeckung der Azohydroxyanilide (Diazooxyaminobenzole) — also vor etwa 20 Jahren — bestimmte Ansichten über die Entstehungsweise und die Konstitution der Fischerschen Stoffe gebildet, bisher aber nichts darüber veröffentlicht. Im Juli 1912 ersuchte mich der Redakteur des Beilsteinschen Handbuchs, Dr. Prager, um mein Urteil in dieser Angelegenheit, nachdem ich zufällig vorher einige den fraglichen Gegenstand betreffende und zur Stütze meiner Auffassung dienende Versuche ausgeführt hatte. 1913 wiederholte und ergänzte ich diese Versuche mit Herrn A. Landau. Meine Ansichten über Fischers Basen hat bereits Herr Sand in seiner Diss. (Zürich, 1898) mitgeteilt. Darauf — also mehrere Jahre vor der letzten Publikation[1]) O. Fischers — teilte ich Herrn Prager in einem kurz gefaßten Brief — abgesehen von der Tautomeriefrage — die nachstehend ausführlich wiedergegebenen Ansichten und Versuche mit.

Phenylazohydroxyanilid[2]) (Diazooxyaminobenzol) entsteht nicht nur aus β-Phenylhydroxylamin[3]) und Diazoniumsalzen, sondern auch aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin.[4])

[1]) Journ. prakt. Chem. **92**, 60 (1915).

[2]) Nomenklatur, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2283 Note 1 (1897).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); **30**, 2283 (1897); **32**, 1677, 3554 (1899); **35**, 3896 (1902). Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. Zürich **1896**, 178. Diese Annalen **316**, 271 (1901).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); **32**, 3554 (1899); **33**, 3510 (1900). Vgl. auch Bamberger und Landsteiner, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 483 (1893).

Bei dieser Gelegenheit teile ich einen Versuch (vom Februar

Digitized by Google

1) $Ph.NO + H_2N.NH.Ph = (Ph.N(OH).NH.NH.Ph)$
$= Ph.N(OH).N{=}N.Ph + H_2$

2) $Ph.NO + H_2 = Ph.NH.OH$

3) $2(Ph.NO) + H_2N.NH.Ph = Ph.N(OH).N{:}N.Ph + Ph.NH.OH.$
Phenylazohydroxyanilid

Die in Gleichung 1) als Zwischenglied in Klammern gesetzte Hydrazoverbindung ist hypothetisch.

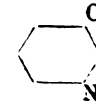
In gleichartiger Weise verläuft nach meiner Auffassung die O. Fischersche Reaktion:

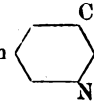
1897) mit, demzufolge Nitrosobenzol durch Hydrazinhydrat zu Anilin und Azoxybenzol reduziert wird:

Die Lösung von 2 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol wurde mit einer Mischung von 2,24 g käuflichem Hydrazinhydrat und 20 ccm Alkohol versetzt. Die Anfangstemperatur von − 8° stieg schließlich bis auf + 5°. Reichliche Stickstoffentwicklung. Nachdem der Geruch nach Nitrosobenzol verschwunden war, ließ man den Alkohol größtenteils freiwillig verdunsten, extrahierte nach reichlichem Wasserzusatz mit Äther und schüttelte diesen mit verdünnter Salzsäure aus. Aus dem Ätherextrakt wurden 0,08 g Azoxybenzol (Schmelzp. 36°), aus der salzsauren Schicht 1,35 g Anilin erhalten (als solches und als Benzanilid identifiziert).

Bei einem zweiten, gleichartig angestellten Versuch, bei dem statt Alkohol Eisessig als Lösungsmittel angewendet wurde, erhielt man 1,5 g Azoxybenzol und 0,4 g Anilin.

Das Azoxybenzol entsteht wohl auch hier sekundär: aus dem unmittelbaren Reduktionsprodukt des Nitrosobenzols, dem Phenylhydroxylamin, durch Kondensation mit Nitrosobenzol.

Die in den Gleichungen 1) bis 3) wiedergegebene Auffassung ist selbstredend nicht die einzig zulässige. Ich wies schon 1896 [Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); vgl. a. **30**, 2279 (1897); **33**, 3508 (1900); **35**, 732 (1902)] darauf hin, daß Nitrosobenzol „sich gegenüber organischen Basen häufig als Oxydationsmittel erweist, indem es zu Phenylhydroxylamin, Azo- und Azoxybenzol usw. reduziert wird". 

gibt mit $Ph.NH.NH_2$ das Hydrazon 

. Wharton, Diss. Zürich 1905, S. 17. Es ist wohl möglich, daß im vorliegenden Fall das Nitrosobenzol das Phenylhydrazin zu Diazoniumsalz oxydiert (indem es selbst in Phenylhydroxylamin übergeht) und sich

Digitized by Google

4) $2(H_2N—C_6H_4—NO + H_2N.NH.Ph)$
$= 2(H_2N—C_5H_4—N(OH).NH.NH.Ph)$
$= 2(H_2N—C_6H_4—N(OH).N:N.Ph) + H_2 + H_2$

5) $H_2N—C_6H_4—NO + H_2 + H_2 = H_2N—C_6H_4—NH_2 + H_2O$

6) $3(H_2N—C_6H_4—NO) + 2(H_2N—NH.Ph)$
$= 2(H_2N—C_6H_4—N(OH).N=N.Ph) + H_2N—C_6H_4—NH_2 + H_2O.$

Der Reaktionsverlauf 3) stimmt grundsätzlich mit dem von 6) überein; der (nicht wesentliche) Unterschied besteht darin, daß die bei 1) und 4) frei werdenden Wasserstoffmolekeln bei 2) zur Bildung von Phenylhydroxylamin, bei 5) zu der von p-Phenylendiamin verwendet werden.

Die Analogie im Verhalten der Nitrosobenzole und

---

diese beiden dann in bekannter Weise [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 104 (1896) und diese Mitteil. weiter unten kondensieren:

$2(Ph.NO) + Ph.NH.NH_2 = 2(Ph.NH.OH) + Ph.N_2.OH$
$= Ph.NH.OH + Ph.N(OH).N_2.Ph.$

Ein [bei unserem Versuch jedenfalls untergeordneter (s. w. u.)] Teil des Nitrosobenzols mag durch das Hydrazin auch zu Azobenzol reduziert werden, das Mills [Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Ref. 982 (1895)] neben Stickstoff als einziges Produkt der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin anführt, während R. v. Walther (Journ. prakt. Chem. **52**, 144) nur Anilin erhalten hat; was aus dem (dehydrogenisierten) Rest des Phenylhydrazins wird, ist den Angaben der beiden Verfasser nicht zu entnehmen. O. Spitzer (Zentralbl. **1900**, II, 1108) erhielt, wie Mills, Azobenzol, daneben Benzol und Stickstoff — entsprechend der Gleichung:

$2(Ph.NH.NH_2) + 2(Ph.NO) = 2(C_6H_6) + Ph.N_2.Ph + 2(N_2) + 2(H_2O).$

Auch die zur Bildung von Phenylhydroxylamin und Azobenzol führende Reaktion zwischen Nitroso- und Hydrazobenzol [Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3508 (1900)] verläuft wohl zunächst analog der im Text unter Gleichung 1) wiedergegebenen:

$Ph.NO + H.Ph.N—NH.Ph = Ph.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.NPh.NHPh$
$= Ph.N=N.Ph + (OH).NH.Ph.$

Da im vorliegenden Fall die Abspaltung von Wasserstoffatomen nicht wohl stattfinden kann, so zerfällt das hypothetische Additionsprodukt.

Ähnlich dürfte die Art der Einwirkung von Nitrosoarylen auf

Digitized by Google

der p-Aminonitrosobenzole gegen *primäre* Arylhydrazine findet sich weiter bei den *sekundären.*[1])

7) $Ph.NO + H_2N.N(CH_3).Ph = (Ph.N(OH).NH.N(CH_3).Ph)$
$= Ph.\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}{=}N.N(CH_3).Ph + H_2$

Im Lichte dieser Auffassung erscheint die O. Fischer-Wackersche Reaktion folgendermaßen[2]):

8) $2[(CH_3)_2.N.C_6H_4.NO + H_2N.N(CH_3).Ph]$
$= 2[(CH_3)_2.N.C_6H_4.N(OH).NH.N(CH_3).Ph]$
$= 2[(CH_3)_2.N.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}:N.N(CH_3).Ph] + H_2 + H_2$

9) $3[(CH_3)_2.N.C_6H_4.NO] + 2[H_2N.N(CH_3).Ph]$
$= 2[(CH_3)_2.N.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}:N.N(CH_3).Ph] + (CH_3)_2.N.C_6H_4.NH_2 + H_2O.$

Arylhydroxylamine [Bamberger und Renauld, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2278 u. 2279, Note 1 (1897)] zu deuten sein:

a) $R.NO + R'.NH(OH) \rightleftarrows R.NH(OH) + R'.NO$

q) $R.NO + R.NH(OH) \rightarrow R.\underset{OH}{N}—\underset{OH}{N}.R \rightarrow R.\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}:N.R + H_2O$

$R'.NO + R'.NH(OH) \rightarrow R'.\underset{OH}{N}—\underset{OH}{N}.R' \rightarrow R'.\underset{\cdot\cdot}{\underset{O}{N}}:N.R' + H_2O$

Die Umkehrbarkeit der Reaktion a) ist bereits von Angeli als wahrscheinlich angenommen. Analoge Additionsprodukte entstehen wohl auch (primär) aus Aldehyden und Hydroxylaminen [Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4253 (1906)]. Obwohl Bamberger und Renauld nur „einfache" Azoxykörper erhielten, mögen zugleich (in geringer Menge) „gemischte" entstanden, aber übersehen worden sein. Ich habe die längst geplante, genaue Nachprüfung der Reaktion unter diesem Gesichtspunkt leider nicht mehr ausführen können; auf obige Möglichkeit ist übrigens seinerzeit von Bamberger und Renauld (a. a. O. S. 2278, Note 2) ausdrücklich hingewiesen.

Über das Additionsvermögen der Nitrosoaryle (speziell den „aldehydartigen Zug in ihrem Charakter") s. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1517 (1898); **32**, 212, 3554 (1899); **33**, 3510 (1900); **34**, 231 (Note), 232, 243 (1901); **35**, 732 (Note 3), 737, 735, 1607 (1902). Ferner diese Annalen **382**, 83—90 (1911).

[1]) Bamberger und Stiegelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3554 (1899); s. dort auch über die Verwendung der Wasserstoffatome.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 624 (1889).

Digitized by Google

Primäre Arylhydrazine erzeugen sowohl aus substituierten als aus nichtsubstituierten Nitrosoarylen *Arylazohydroxyanilide, sekundäre* dagegen *Arylazoanilidoxyde.*

Die von Fischer aufgeworfene Frage nach der Tautomerie ist zurzeit wegen Mangel an experimentellen (besonders spektroskopischen) Anhaltspunkten schwer entscheidbar. Ich halte es für ziemlich wahrscheinlich, daß den Salzen (und Äthern) der Azohydroxyanilide die früher aufgestellten Formeln Ar.N(OR).N:N.Ar′ (I) verbleiben werden, den freien Verbindungen aber das Nitronsymbol Ar.N:N.NH.Ar′ (II), bzw. eines der andern, von
O
Fischer aufgeführten Imidosymbole (s. oben) zuzuweisen sein wird. Mit dieser Annahme steht ihre Fähigkeit, blaue (blaugrüne usw.), vermutlich inner-komplexe Eisensalze oder gelbbraune Kupfersalze zu bilden, keineswegs im Widerspruch. In Lösung könnte — man denke an den Acetessigester — ein Gleichgewicht zwischen I und (vorwiegend) II bestehen und I der Träger jener Eigenschaft sein.

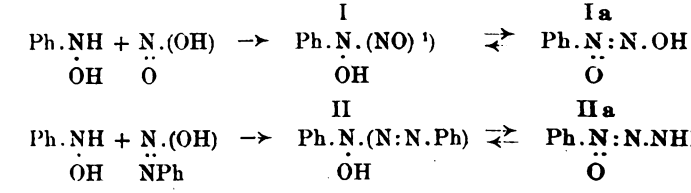
Auffallenderweise wird Phenylazohydroxyanilid von ätherischer Diazomethanlösung nicht angegriffen. Natriumäthylat und Jodmethyl oder Kaliumäthylat und Dimethylsulfat erzeugen Azobenzol, indem als Zwischenprodukt vermutlich der Äther Ph.N(OCH_3).N:N.Ph entsteht. Aus dem von Bamberger und Renauld[1]) beschriebenen p-(O_2N).C_6H_4.N_2.N(OH)CH_3 ist dagegen mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl ein wahrscheinlich als O-Äther anzusprechender Äther erhalten worden. Leider wurde seinerzeit verabsäumt, seine Konstitution sicher festzustellen.

Zwischen Phenylazohydroxyanilid und Nitrosophenylhydroxylamin besteht eine gewisse Analogie in bezug auf Bildungsweise, die allein nicht viel besagen würde, und Eigenschaften (charakteristische, vermutlich inner-kom-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2284, 2285 (1897).

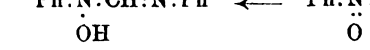
Digitized by Google

plexe Eisensalze). Ich glaube daher, daß auch die Tautomerieverhältnisse bei beiden Körperklassen ähnlich zu beurteilen sind:



wobei freilich zu bemerken ist, daß als Träger jener Eisenreaktion sich nicht I und II, sondern Ia und IIa entsprechen.

Ein dritter Fall wahrscheinlicher und wohl auch gleichartiger Tautomerie liegt bei einem andern Phenylhydroxylaminabkömmling, dem Diphenyloxyformamidin vor:



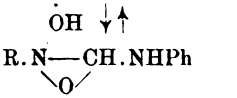
dessen nahe Beziehungen zum Phenylazohydroxyanilid[2]) schon früher von mir[3]) und — was ich leider übersehen hatte — noch früher von Ley[4]) hervorgehoben wurden.

[1]) E. Bamberger, Vierteljahrschr. d. Züricher naturforch. Ges. **1896**, 176. Angeli, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1884 (1896). Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1680 (Note 1), 3569, 3572 (1909); **45**, 2054, 2055 (Note 1) (1912); **48**, 357 (Note 8) (1915). S. auch Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2413 (auch Note 2) (1896); **31**, 576—578 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 720, 1875 (1902).

[3]) a. a. O. S. 718.

[4]) Herr Ley machte mich gütigst darauf aufmerksam, daß er auf die Beziehungen beider Körperklassen bereits 1898 hingewiesen (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 244) und auch die Tautomerie der Oxyamidine erörtert hat, für welche er (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 243; **34**, 2621) die Formeln



aufstellte. An gewissen Arylazohydroxyaniliden stellte ich neuerdings fest, daß auch sie nicht nur (sehr schwach) sauer, sondern auch (sehr schwach) basisch, also amphoter sind — wie die Oxyamidine von Ley [Ber. d. d. chem.

Digitized by Google

Auch hier liegt eine Säure mit blauem Eisen- und braunrotem Kupfersalz vor, deren inner-komplexe Natur durch die ausgezeichneten Untersuchungen Leys über Oxamidine außer Zweifel gesetzt sind.

Endlich sind noch die durch tieffarbige Eisensalze gekennzeichneten N-Acylarylhydroxylamine anzuführen, bei denen — worauf ich erst unlängst[1]) hinwies — ebenfalls die Annahme einer Tautomerie

$$\mathrm{Ar.\dot{N}(\dot{O}H)—\ddot{C}(\ddot{O}).Ac} \rightleftarrows \mathrm{Ar.\ddot{N}(\ddot{O})=\dot{C}(\dot{O}H).Ac}$$

nahe liegt. Sie entsprechen strukturell den Oxyamidinen

$$\mathrm{R.\dot{N}(\dot{O}H)—CH:O} \qquad \mathrm{R.\dot{N}(\dot{O}H)—CH:NH}$$

und wurden bei der Hydrolyse gewisser Oxyamidine (mit kochendem Wasser) erhalten:

$$\mathrm{Ph.\dot{N}(\dot{O}H)—CH:NPh + H_2O = Ph.\dot{N}(\dot{O}H)—CH:O + Ph.NH_2}.$$

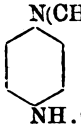
Das Verhalten der Fischerschen „*Diazonitrosoaniline*" ähnelt, so weit man nach den bisherigen Angaben urteilen kann, demjenigen meiner *Arylazohydroxyanilide.* Nur in einer Beziehung besteht ein anscheinend wesentlicher Unterschied: die Arylazohydroxyanilide zersetzen sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Bildung von Stickstoff, Phenolen und Arylhydroxylaminen (bzw. deren Umwandlungsprodukten), Fischers $\mathrm{Ph.N{=}N.N(OH)—C_6H_4—N(CH_3)_2}$ dagegen in Stickstoff, Phenol, Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-p-phenylendiamin.[2]) Dieser

Ges. 34, 2622, 2625 (1901)]: ich löste $\mathrm{C_6H_5.CH_2.N(OH).N_2.C_6H_5}$ [Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2286 (1897)] in Aceton und teilte die Lösung in a) und b). a) wurde in das gleiche Volum Wasser gegossen nnd schied unverändertes Anilid aus; b) dagegen blieb, als es in das gleiche Volum konz. Salzsäure gegossen wurde, klar (violettrote Färbung); erst auf Zusatz von Wasser fiel das Anilid aus. Ganz ähnlich verhielt sich $\mathrm{Ph.N_2.N(OH).Ph}$ [Ber. d. d. chem. Ges. 29, 103 (1896); 32, 1676, 3554 (1899). Diese Annalen 316, 272 (1901)].

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1116 (1919).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 622 (1889).

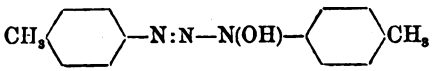
Digitized by Google

Unterschied ist indes nur scheinbar. Auch bei Zersetzung der Fischerschen Verbindung dürfte sich zunächst ein Arylhydroxylamin, nämlich  bilden und dies erst nachträglich der Zersetzung anheimfallen:

$$2\,(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NH.OH = (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NO + (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NH_2.$$

In der Tat erhält man nach einer Untersuchung von v. Pechmann und Schmitz[1]) unter Bedingungen, unter denen die Bildung von p-Dimethylaminophenylhydroxylamin zu erwarten ist, ein Gemisch von p-Nitrosodimethylanilin und p-Dimethylphenylendiamin. Jene Beobachtung, die meiner Auffassung zunächst zu widersprechen schien, ist also in Wirklichkeit geeignet, sie zu stützen.

Nebenbei bemerkt, bilden sich auch beim Erhitzen von Phenolazohydroxyanilid mit verdünnter Schwefelsäure unter bestimmten, nicht ganz leicht zu treffenden Bedingungen Spuren von Nitrosobenzol — z. B., wenn man 0,3 g 30 Sekunden mit 10 ccm siedender, doppeltnormaler Schwefelsäure und 5 ccm Wasser behandelt; in den Kühler destillieren alsdann farblose, in geschmolzenem Zustand grüne Krystalle von dem bekannten stechenden Geruch. Die gleichartige Erscheinung tritt ein, wenn man 2 g p-Tolylazohydroxy-p-toluid[2])



(Schmelzp. 130—131°), aus p-Tolyldiazoniumsalz und p-Tolylhydroxylamin leicht erhältlich, in entsprechender Weise der Einwirkung von 20 ccm zweifach normaler Schwefelsäure und 5 ccm Wasser einige Stunden unterwirft. Das Nitrosoaryl ist stets nur am Anfang kurze Zeit wahrnehmbar. Devas[3]) erhielt bei der Behandlung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 294 (1898).

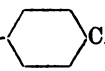
[2]) L'Orsa, Diss. Zürich (Wiesbaden) 1896, S. 62.

[3]) Diss. Zürich 1900, S. 60, 62.

Digitized by Google

von Ph.N:N.N(OH). Cl [aus Cl. NH(OH) + Phenyldiazoniumsalz] mit kochender verdünnter Schwefelsäure u. a. sehr wenig schwachgelbe, mit grüner Farbe schmelzende Krystalle vom Schmelzp. 78—80° — ohne Zweifel p-Chlornitrosobenzol, das bei 89,5° schmilzt.[1])

E. Hindermann[2]) stellte fest, daß

Ph.N(OH).N:N—  CH_3 [3])

(Schmelzp. 130—131°) und Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung ebenfalls Spuren von Nitrosobenzol erzeugen.

Die Arylazohydroxylanilide verhalten sich wie schwache Säuren[4]): sie bilden (durch Wasser hydrolysierbare) Alkalisalze, werden durch Eisenchlorid intensiv gefärbt (wohl innere Metall-Komplexsalze) und in alkoholischer oder acetonischer Lösung durch Cupriacetat gefällt. Diese Eigenschaften teilen sie mit den Verbindungen O. Fischers — eine diesem Forscher anscheinend entgangene, aber für das vorliegende Strukturproblem nicht unwichtige Tatsache. Daß sie zugleich (sehr schwach) sauer sind, wurde bereits erwähnt.[5])

Phenylazohydroxy-p-dimethylaminoanilid,

$(CH_3)_2N$ $N(OH).N{=}N.C_6H_5$.

Den Angaben von Fischer und Wacker[6]) möchte ich folgendes hinzufügen:

Die Verbindung ist zweckmäßig durch Krystallisation aus kochendem Aceton zu reinigen; beim Erkalten

[1]) Bamberger, Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. Zürich **1896**, Bd. 41 S. 87; sowie die Züricher Dissertationen von Renauld (1896) und Ham (1904).

[2]) Diss. Zürich (Basel) 1897 S. 87 (s. a. S. 156).

[3]) S. unten S. 160.

[4]) S. S. 139, Fußnoten 3 und 4.

[5]) S. 144, Note 4.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

Digitized by Google

scheidet sie sich — besonders reichlich, wenn man auf 0° abkühlt — in atlasglänzenden, flachen, hellgelben Nadeln aus; man wäscht mit kaltem Alkohol nach. In Methyl- und Äthylalkohol ist sie in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löslich. Die Schmelzpunktsangabe „103°" ist nur bedingt gültig; die Krystalle schmelzen, richtiger zersetzen sich je nach der Heizgeschwindigkeit bei ganz verschiedenen Temperaturen; z. B. 119° (Vorbad 93°), 113° (Vorbad 18°, langsameres Erhitzen) usw.

Die gelbe Lösung des Hydroxyanilids in Aceton, Holzgeist, Alkohol usw. wird auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren sofort (fast) farblos; auf Zusatz von Wasser bleibt die Lösung klar, falls sie nicht einen gar zu geringen Überschuß an Säure enthält; erst Natriumacetat bringt die gelbe Base unverändert wieder zur Abscheidung. Häufig blieb auch die mit Säure versetzte Lösung deutlich gelb. In einem Fall gelang es, die gelben, mehlfein zerriebenen Krystalle für einen Augenblick durch Verreiben mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Lösung zu bringen, aus der sich alsbald ein farbloses Salz ausschied.

Die mittels der genannten organischen Solventien hergestellte Lösung wird schon durch wenig Wasser gefällt; gießt man sie aber in das ein- bis anderthalbfache Volumen starker (z. B. 30prozentiger) Natronlauge oder 25prozentiger Kalilauge, so findet keine Ausscheidung statt; die Farbe nimmt trotz der Verdünnung eher zu als ab. Bei Zugabe von (genügend) Wasser krystallisiert das Hydroxyanilid wieder aus. Die alkalische Lösung enthält also gelbe, leicht hydrolysierbare Salze. Alkoholisches Kali löst Fischers Verbindung daher leichter als Alkohol allein. Letztere ist also amphoter. In seiner neuesten Arbeit[1]) giebt O. Fischer an, daß seine Anilide Pikrate geben. Diese Eigenschaft kommt indes auch Neutralkörpern (z. B. Kohlenwasserstoffen) zu.

[1]) Journ. prakt. Chem. 92, 60 (1915).

Digitized by Google

Konz. Schwefelsäure löst den Azokörper leicht mit hell goldgelber Farbe, deren Nuance auch nach 10 Minuten (vielleicht noch viel länger) gleich bleibt. Gießt man die Lösung in Wasser, so bleibt sie klar und „kuppelt", in α-Naphtholat gegossen, tief rot. Unter gleichen Bedingungen „kuppelt" auch Phenylazohydroxyanilid mit derselben Farbe.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Arylazohydroxyanilids mit ganz wenig stark verdünntem Eisenchlorid, so wird sie dunkel olivgrün — besonders stark bei Zugabe von wenig Wasser; auch Verdünnung mit viel Wasser bewirkt keine Fällung. Überschüssiges Eisensalz hellt die Farbe stark auf und verwandelt sie über Braunrot in Orange. (Das unten beschriebene p-Nitrophenylazohydroxyanilid wird in alkoholischer Lösung durch Ferrichlorid dunkel braungrün gefärbt.) Die alkoholische oder acetonische Lösung des Anilids scheidet auf Zusatz von alkoholischem Cupriacetat in reichlicher Menge ein gelbes, von Herrn Landau analysiertes Kupfersalz von der Formel $(CH_3)_2N.C_6H_4—N—N_2.Ph$ ab.

$$O\frac{Cu}{2}$$

Die eisessigsaure Lösung „kuppelt" mit α-Naphthylamin nur allmählich; nach 48 Stunden (vielleicht schon früher) ist die Farbe tief violettrot[1]). Zusatz von etwas Zinkstaub scheint die Färbung nicht sehr erheblich zu beschleunigen.

Versuche zur Methylierung des Phenylazohydroxy-p-dimethylanilids

(ausgeführt mit Herrn *Alexander Landau*).

10 g (1 Mol.) der fein gepulverten Base werden mit ganz wenig absolutem Alkohol angeteigt, unter Kühlung mit einer Lösung von Kalium (1 At.) in absolutem Alko-

[1]) Über die Unterschiede dieser „Kupplung" bei verschiedenen Arylazohydroxyamiden s. Bamberger und Renauld, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2284—2287 (1897).

Digitized by Google

hol versetzt und allmählich bei 0° — um der sonst eintretenden Selbsterwärmung vorzubeugen — 14,65 g (1 Mol.) reines Dimethylsulfat (Kahlbaum) hinzugefügt. Unter Gasentwicklung scheiden sich fast augenblicklich orangefarbige Krystalle (20,27 g) ab. (Filtrat F.) Man laugt sie zur Entfernung von methylschwefelsaurem Kalium und allfällig entstandenem quaternärem Amoniumsalz mit Wasser aus, verreibt das Ungelöste (4,61 g) gründlich mit 30 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure, wobei 2,6 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückbleiben, fällt das karminrote Filtrat mit konz. Natriumacetatlösung und krystallisiert den (vollständig erst bei etwa 267° schmelzenden) Niederschlag aus kochendem Nitrobenzol um, wobei jedesmal mit heißem Alkohol nachgewaschen wird. Analysen[1]) der orangeroten, konstant bei 271° (unkorr.) schmelzenden Krystalle:

I. 0,2154 g gaben 0,5657 CO_2 und 0,1456 H_2O.
0,1476 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 17,5° u. 732 mm Druck.
II. 0,2105 g „ 0,5523 CO_2 und 0,1414 H_2O.
0,1564 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 15,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_4$	Gef. I	Gef. II
C	71,64	71,63	71,55
H	7,46	7,51	7,46
N	20,90	20,58	20,88

Zusammensetzung und Eigenschaften kennzeichnen die in verdünnten Mineralsäuren leicht lösliche Base hinreichend als das längst bekannte symmetrische *Tetramethyldiaminoazobenzol* $(CH_3)_2N—C_6H_4—N:N—C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Filtrat F setzt erst beim Stehen, dann beim Einengen im Vakuum (bei 30—40°), schließlich beim Verdünnen mit Wasser braune Krystalle, bzw. Fällungen ab (zusammen 1,66 g), welche mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung beigemengten Tetramethyldiaminoazobenzols mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und dann abgesaugt werden. Der Rückstand (0,87 g) zeigt

[1]) Nr. II entstammt einem andern Versuch.

Digitized by Google

in alkalischer Lösung die für die Fischersche Base charakteristische olivgrüne Färbung auf Zusatz eines Tropfens verdünnten Eisenchlorids, aber in ziemlich schwachem Grad. Nach gründlichem Verreiben mit doppeltnormaler Salzsäure wird er so oft aus kochendem Alkohol, aus dem er sich beim Erkalten reichlich ausscheidet, umkrystallisiert, bis die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. So werden schließlich rotbraune, glänzende, unscharf bei 135—142° ohne Aufschäumen[1]) schmelzende Prismen erhalten, deren Basizität noch geringer zu sein scheint als diejenige der Fischerschen Base — aber in so geringer Menge, daß wir für die Reinheit des Präparats nicht bürgen können, ja — sie nicht einmal für wahrscheinlich halten. Beim Erhitzen mit zweifach normaler Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit orangegelber Farbe unter Entwicklung von Gas (Stickstoff?) und schwachem, aber deutlichem Geruch nach Phenol.

Ob hier der gesuchte Äther $(CH_3)_2N—C_6H_4—N(OCH_3).N_2.Ph$ vorliegt, ist sehr fraglich.

Das Tetramethyldiaminoazobenzol ist vielleicht als Zersetzungsprodukt des unter der Einwirkung des alkoholischen Kaliumäthylats zerfallenden Äthers $(CH_3)_2N—C_6H_4—N(OCH_3).N:NPh$ anzusprechen:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N\overset{N_2.C_6H_5}{\underset{OCH_3}{}}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2+N_2+C_6H_6+CH_2.OH.$$

Die Reduktion (zu Benzol und Methylalkohol) würde auf Kosten des Alkohols erfolgen; ob dieser zu Aldehyd oxydiert wird, ist leider zu prüfen versäumt worden. Benzol war deutlich am Geruch wahrnehmbar und wurde in einem besondern Versuch durch Überführung in Nitrobenzol (bzw. Anilin und Phenylazo-β-naphthol) sicher identifiziert.

Diese Dissoziation des hypothetischen Methyläthers

[1]) Fischers Base schmilzt unter Aufschäumen.

Digitized by Google

würde ganz derjenigen entsprechen, die $Ph.N(OCH_3)(CO.C_6H_5)$ und $Ph.N.(OCH_3).COOC_2H_5$ unter der Einwirkung von Alkalien erleiden.[1])

Als der Versuch unter genau gleichen Bedingungen (auch in bezug auf Reaktionsdauer), aber unter Weglassung des Methylsulfats wiederholt wurde, war die Bildung von Tetramethyldiaminoazobenzol nicht feststellbar; beim Hinzufügen des Methylierungsmittels erfolgte sie fast augenblicklich. Bei *längerer* Versuchsdauer dürfte sich Tetramethyldiaminoazobenzol aus der Fischerschen Base und Kaliumäthylat auch ohne methylierenden Zusatz bilden.[2])

Phenylazohydroxy-p-aminoanilid[3]),

$Ph—N_2—N(OH)—C_6H_4—NH_2$.

(Nach Versuchen von *Alexander Landau.*)

Die alkoholische Lösung wird durch wenig wäßriges Eisenchlorid olivgrün, durch mehr Eisenchlorid orange gefärbt.

1. Alkoholisches Cupriacetat fällt ein Kupfersalz in Form braungrüner, flimmernder Blättchen, die sich bei 186—187° (Vorbad 100°) unter Verpuffung zersetzen.

2. Beim Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure wird der Azokörper farblos, ohne sich merkbar zu lösen. Die Angabe von Fischer und Hepp, daß er sich mit Mineralsäuren rot färbt, trifft nur für das Rohprodukt zu; die reine, aus Alkohol krystallisierte Verbindung gibt farblose Salze.

3. Eine kleine Probe wird in einigen Tropfen Aceton gelöst und in doppeltnormale Schwefelsäure gegossen: Fällung des farblosen Sulfats, beim Verdünnen mit

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1113—1115, 1118, 1122 (1919).

[2]) Bekanntlich wird auch Ph.NH.OH schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholisches Kali bei längerem Stehen in Wasser und Azobenzol zerlegt (Ber. d. d. chem. Ges. 33, 274 (1899).

[3]) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 685 (1888).

Digitized by Google

Wasser keine Auflösung. Verreibt man mit doppeltnormaler Salzsäure, so entsteht ein farbloses Salz, beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung, aus der Natriumacetat die Base wieder abscheidet.

4. Eine ziemlich konz. alkoholische Lösung, die auf Zusatz von etwas Wasser das Anilid abscheidet, wird nicht gefällt, wenn man sie in wäßrige, 25prozentige Natronlauge gießt. Es entsteht eine klare, tiefgelbe Lösung.

5. Die fein gepulverten und mit Alkohol innig verriebenen Krystalle lösen sich auf Zusatz von alkoholischem Kaliumäthylat klar auf; beim Reiben scheidet sich ein Kaliumsalz in Form hellgelber Blättchen ab. Letztere werden beim Verreiben mit Wasser hydrolysiert.

Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide.[1])

Zur Vervollständigung der bisherigen sehr spärlichen Angaben teilen wir folgendes mit.

Phenylazohydroxyanilid, $Ph.N_2.N(OH).Ph$.

(Bearbeitet mit *K. Blaskopf* 1904, ergänzt mit *A. Landau* 1913.)

Die zweckmäßig aus heißem Alkohol oder Benzol umzukrystallisierenden verfilzten, zitronengelben Nädelchen färben sich am direkten Sonnenlicht bald braun.

0,2088 g gaben 0,5192 CO_2 und 0,0984 H_2O.
0,0808 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O$	Gef.
C	67,6	67,8
H	5,16	5,23
N	19,71	19,82

Konz. Schwefelsäure löst zu allererst mit gelber, sehr rasch durch eine Reihe von Zwischenfarben in Dunkelgrün übergehender Farbe; gießt man die grüne Lösung

[1]) Vgl. die vorläufigen Mitteilungen Ber. d. d. chem. Ges. 29, 104 (1896) und 32, 3554 Note 1 (1899); ferner obige Zitate S. 139, Note 3 und 4.

Digitized by Google

in Wasser, so wird sie trüb und schwach gelb und kuppelt intensiv mit α-Naphtholat.

Silbernitratlösung erzeugt einen in Ammoniak leicht löslichen, zitronengelben, sich schon nach wenigen Sekunden schwärzenden Niederschlag; fast gleichzeitig tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf. Vom Cupri- und Ferrisalz war schon in einer früheren Mitteilung[1]) die Rede. Kocht man die mit einer Spur Eisenchlorid versetzte, blaue, alkoholische Lösung, so findet Gasentwicklung statt unter Bildung von Nitrosobenzol. Die eisessigsaure Lösung wird auf Zusatz von α-Naphthylamin in der Kälte allmählich, beim Erhitzen oder bei Zusatz von wenig Zinkstaub fast sofort violettrot. Beim Abkühlen der erhitzten Lösung wird (wie bei Arylazoaniliden, d. i. Diazoaminoverbindungen) die Farbe stärker.

Kochende konz. Salzsäure (40 ccm) zerlegt das Anilid (3 g) innerhalb weniger Minuten in Stickstoff, *Phenol* (Schmelzpunkt des Tribromphenols 95°) und *p-Chloranilin* (Schmelzp. 71—72°); zugleich scheinen sehr kleine Mengen Chlorbenzol zu entstehen — vermutlich auch o-Chloranilin nebst etwas Anilin und Azoxybenzol, deren Nachweis versäumt wurde. Chloranilin ist zweifellos das Umwandlungsprodukt von Phenylhydroxylamin. Phenylazohydroxyanilid verhält sich gegen alkoholisches Kaliumäthylat und Methylsulfat im Prinzip gleichartig wie die Base von Fischer und Wacker[2]): auf Zusatz von Dimethylsulfat zur Äthylatlösung nimmt man auch hier trotz Eiskühlung sofort lebhafte Gasentwicklung, ferner stechenden Geruch nach Aldehyd und nach Benzol wahr; es entsteht *Azobenzol* (Schmelzp. 68°). In einem besonderen, mit 15 g ausgeführten Versuch wurde das Benzol [wie oben[3])] in Form von Nitrobenzol (bzw.

[1]) Diese Annalen **316**, 272 (1901). Gewisse Azohydroxyanilide werden in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2244 (1907).

[2]) Vgl. oben S. 149.

[3]) S. 151.

Digitized by Google

Anilin, bzw. Phenylazo-β-naphthol) identifiziert und zugleich festgestellt, daß es nicht von Anisol begleitet wird. Zu diesem Zweck wurde die alkoholische Lösung sogleich nach beendigter Reaktion stark mit Wasser verdünnt, der abgestuften Dampfdestillation unterworfen, die zuerst übergehenden Öle auf einem Naßfilter gesammelt und mit Jodwasserstoffsäure (D = 1,96) auf 130—140° erhitzt. In dem stark nach Benzol riechenden Druckrohr war kein Phenol nachweisbar (Methode von Graebe).

Wenn man die absolute alkoholische Lösung von 0,9 g Phenylazohydroxyanilid mit einer ebensolchen von 0,1 g Natrium vermischt und nach Zusatz von 0,8 g Jodmethyl einige Tage im Dunkeln stehen läßt, so ist die alkalische Reaktion verschwunden. Aus der großenteils vom Alkohol befreiten und in alkalisiertes Wasser gegossenen Lösung läßt sich leicht *Azobenzol* isolieren.

Bei Versuchen zur Methylierung des Anilids mit ätherischem Diazomethan blieb es unverändert.[1])

Die Chloroformlösung des Phenylazohydroxyanilids zersetzt sich ziemlich rasch unter Abscheidung von Flocken, wobei — wie übrigens auch bei der Fischer-Wackerschen Base[2]) — schwacher, aber deutlicher Geruch nach Phosgen auftritt.

Wenn man Zinkstaub (30 g) allmählich unter Kühlung mit fließendem Wasser in die Lösung des Anilids (2 g) in Eisessig (40 g) einträgt und unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen läßt, erhält man ein mit Brenztraubensäure in verdünnter essigsaurer Lösung trennbares Gemisch von *Anilin* (Chlorkalkreaktion, Schmelzpunkt des Acetanilids 114°) und *Phenylhydrazin* (als Phenylhydrazon-brenztraubensäure isoliert und identifiziert).

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß sich auch kleine Mengen von Phenylazohydroxyanilid bilden, wenn man Phenylhydroxylamin (5 g) und Phenylhydrazinchlorhydrat (6,6 g) in 92 ccm doppeltnormaler Salzsäure und

[1]) Vgl. Diss. von Hindermann, Zürich (Basel) 1897, S. 119.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2610 (1888).

Digitized by Google

46 g Wasser löst, mit Kohlensäure sättigt und in dicht verschlossener Flasche sich selbst überläßt. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der sich allmählich orangerot färbenden Lösung reines Phenylazohydroxyanilid (0,47 g, nach 13 Tagen abgesaugt). Die Reaktion wurde im übrigen nicht verfolgt, nur festgestellt, daß dabei mehr als 2 g p-Aminophenol entstehen. Ob das Phenylhydrazin das Phenylhydroxylamin zunächst zu Nitrosobenzol oxydiert, das in bekannter Weise mit Phenylhydrazin reagiert oder ob das Phenylhydroxylamin das Phenylhydrazin zu Phenyldiazoniumsalz oxydiert und dies sich mit Phenylhydroxylamin kondensiert, ist unentschieden.

Phenylazohydroxyanilid und Schwefeldioxyd.

(Bearbeitet mit *E. Hindermann* 1896.)[1])

Im Phenylhydroxylamin läßt sich die Hydroxylgruppe mit Schwefeldioxyd nachweisen, welches unter Bildung von Phenylsulfaminsäure $Ph.NH.(SO_3H)$ additiv aufgenommen wird.[2]) Der Nachweis des Hydroxyls im Phenylazohydroxyanilid auf analogem Weg gelang nicht. Die Molekel wird gespalten, indem Phenyldiazoniumsulfat und Anilin entsteht:

$$Ph.N(OH)—N_2.Ph \longrightarrow Ph.NH_2 + HSO_4.N_2.Ph.$$

Obwohl anzunehmen ist, daß als Zwischenprodukt die Sulfaminsäure $Ph.N(SO_3H)—N_2.Ph$ auftritt, gelang deren Nachweis ebensowenig wie derjenige von Phenylsulfaminsäure oder von Sulfanilsäure.

In die absolut ätherische Lösung von 5 g Anilid wurde getrocknetes Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur eingeleitet. Nach einigen Minuten Trübung, nach längerer Zeit Abscheidung dunkel rotbrauner, teilweise fester Stoffe. Man filtriert die rote, ätherische Lösung und wäscht mit Äther nach. Filterinhalt A; Filtrat B.

Beim Digerieren mit wenig absolutem Alkohol nimmt

[1]) Diss. Zürich (Basel) 1897, S. 30 und 81—87.

[2]) Bamberger und Hindermann, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 654 (1897).

Digitized by Google

dieser halbfeste, schmierige Produkte auf, während feste zurückbleiben. Das alkoholische Extrakt scheidet auf Zusatz von Äther schmutzig rote, in Wasser lösliche Flocken ab, in denen sich *Schwefelsäure* und *Anilin*, kein Phenylhydrazin nachweisen läßt.

Die nicht in den Alkoholauszug übergegangenen festen Stoffe sind durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällung mit Äther leicht in krystallisierte Form[1]) zu bringen und geben sich durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als *Phenyldiazoniumsulfat* zu erkennen.

Bestimmung des „Diazostickstoffs“:

	Ber. für $C_6H_5.N_2.SO_4.H$	Gef.
N	13,9	14,7

Schmelzpunkt des daraus dargestellten β-Naphtholazofarbstoffs 132° — ebenso der eines Sammlungspräparats und der der Mischung beider.

Die ätherische Lösung B hinterläßt neben gelbbraunen Krystallen harzige, nach Phenol und Carbylamin riechende, schwarze Stoffe. Bei der Behandlung mit Wasser nimmt dieses Phenyldiazonium- und Anilinsulfat auf. Das Zurückbleibende wird aus Alkohol umkrystallisiert und erweist sich als unverändertes Phenylazohydroxyanilid (2,5 g rein isoliert).

In gleichartiger Weise verläuft[2]) die *Reaktion zwischen p-Tolylazohydroxyanilid*[3]) $Ph.N(OH).N:N-C_6H_4-CH_3$ (Schmelzp. 130°) und *Schwefeldioxyd*; auch hier reduktive Spaltung *in Anilin* und *p-Tolyldiazoniumsulfat.* Letzteres wurde durch Bestimmung des „Diazostickstoffs“ (Ber.: 12,96; Gef.: 13), ferner durch direkten Vergleich mit einem nach Knövenagel[4]) dargestellten Präparat und

[1]) Falls die Abscheidung in öliger Form erfolgt, dekantiere man vom Öl ab, nehme es mit einer Spur Wasser und Alkohol auf und fälle nochmals mit Äther.

[2]) Einzelheiten in der Diss. von Hindermann, S. 84—87.

[3]) Blaskopf, Diss. 1895, S. 49.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2050 (1895).

Digitized by Google

durch Überführung in p-Tolylazo-β-naphthol (Schmelzp. 133°, ebenso Sammlungsfarbstoff und Mischung) identifiziert.

Nebenbei entstehen winzige Mengen von *Nitrosobenzol* (farblose, mit grüner Farbe lösliche Krystalle von stechendem Geruch, Schmelzpunkt nicht bestimmt), *p-Kresol* und Carbylamin (letztere beiden nur am Geruch erkannt), sowie eine in Salzsäure mit karminroter, beim Alkalisieren in Gelb umschlagender Farbe lösliche Substanz (Indikatoreigenschaften).

p-Nitrophenylazohydroxyanilid,
$(O_2N).C_6H_4—N:N—N(OH)—Ph$.[1])

Eine aus 3,2 g p-Nitranilin, 8 ccm rauchender Salzsäure und 1,7 g (in der nötigen Menge Wasser gelöstem) Natriumnitrit bereitete Diazoniumlösung wird auf 300 ccm verdünnt und langsam und unter Umrühren in die gekühlte Lösung von 2,5 g Phenylhydroxylamin in 200 ccm (mit verdünnter Salzsäure versetztem) Wasser eingetragen. Der gelbe, sofort ausfallende Niederschlag wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol oder Aceton umkrystallisiert.

Feine, bronzeglänzende, hellgelbe Nädelchen (aus Benzol), die sich bei 175° unter Aufschäumen zersetzen; taucht man in ein Bad von 174°, so liegt der Zersetzungspunkt, wenn man das übliche Heiztempo einhält, bei 185°.[2]) Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel braungrün.

0,1329 g gaben 26,9 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_3$	Gef.
N	21,7	22,06

[1]) Blaskopf, Diss. Zürich (Wien) 1895, S. 48.

[2]) Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes vom Heiztempo bei dieser Körperklasse vgl. diese Annalen 316, 272 (1901).

Digitized by Google

Alkalien lösen das Anilid mit tiefroter Farbe. Das in überschüssiger Lauge schwer lösliche Natriumsalz krystallisiert in dunkelvioletten Nadeln, ebenso das Kaliumsalz. Zu seiner Darstellung übergießt man 1 g Anilid mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser; noch bevor alles gelöst ist, krystallisiert das Salz aus der tiefroten Flüssigkeit in feinen, dunkelvioletten Nadeln, die sich durch Zusatz von 2 g in wenig Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd noch vermehren. Die abgesaugten und mit wäßrigem Alkohol gewaschenen Krystalle sind in trocknem Zustand blauviolett, nehmen aber durch die Kohlensäure der Luft bald die gelbe Farbe der freien Säure an. Wasser bewirkt sofortige Hydrolyse. Alkohol löst mit dunkelroter Farbe.

Versuche zur Darstellung eines Methyläthers hatten auch hier keinen sicher angebbaren Erfolg. In eine auf kochendem Wasserbad befindliche Lösung von 10 g Anilid in 50 ccm Holzgeist und 8 g Jodmethyl ließ man[1]) im Verlauf von 3 Stunden die Lösung von 2,5 g Kali in 75 ccm Methylalkohol eintropfen und setzte das Erhitzen nach Zusatz weiterer 2 g Jodmethyl noch ebensolange fort. Bei der Aufarbeitung der blutroten, zum Schluß braunroten und nach Nitrobenzol riechenden Lösung wurde *p-Nitrojodbenzol* (mit Dampf abgeblasen; farblose Nädelchen vom Schmelzp. 181—182°; ebenso Kontrollpräparat und Mischung) und andere Verbindungen unaufgeklärter Natur[2]) erhalten, unter denen sich *möglicherweise* der gesuchte Äther befindet. (?) Auch die Verwendung des reinen Kaliumsalzes des Nitrophenylazohydroxyanilids führte nicht zum Ziel. Nachdem 1 g, in 30 ccm Benzol

---

[1]) Vgl. F. Tschirner, Diss. Zürich 1900.

[2]) Bei einem mit 4,6 g ausgeführten Versuch wurden wenig feine, hellgelbe, in dicken Kügelchen angeordnete Nädelchen (aus erkaltendem Ligroin oder Holzgeist) vom Schmelzp. 124,5—125,5° erhalten, die mit Eisessig und α-Naphthylamin erst auf Zusatz von Zinkstaub rot kuppelten. Ob der gesuchte Ester vorlag, war wegen Substanzmangel nicht feststellbar.

Digitized by Google

suspendiert, und 0,7 g Jodmethyl 14 Stunden unter Lichtabschluß auf kochendem Wasserbad erhitzt worden waren, wurde es in unverändertem Zustand zurückerhalten.

Zersetzung isomerer Arylazohydroxyanilide $R.N_2.N(OH).R'$ und $R'.N_2.N(OH).R$ durch Mineralsäuren.

„Wie zu erwarten, erwiesen sich diese Verbindungen als isomer, nicht als identisch. Die Unterschiede zeigen sich ... insbesondere in der Art des Zerfalls, welchen Mineralsäuren bewirken.“ [1])

Dieser kurzen Bemerkung fügen wir nachträglich die aus den Jahren 1894—1897 stammenden Belege hinzu.

p-Tolylazohydroxyanilid, $CH_3.C_6H_4—N_2—N(OH).Ph$, aus p-Tolyldiazoniumchlorid und alkoholischer Phenylhydroxylaminlösung erhältlich[2]), krystallisiert aus erkaltendem Benzol oder Alkohol in schwefelgelben, verfilzten, sich am direkten Sonnenlicht bald bräunenden Nädelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 130—131° unter Gasentwicklung. Analyse:

0,1606 g gaben 0,4048 CO_2 und 0,0855 g H_2O.
0,1254 g „ 21,3 ccm Stickgas bei 21° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gef.
C	68,72	68,73
H	5,72	5,91
N	18,50	18,33

Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und sehr schwer in Gasolin. In Ätzlauge bedeutend schwerer löslich als Phenylazohydroxyanilid.[3])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 104 (1896). Eine entsprechende Isomerie hat Ley [ebenda **36**, 18 (1903)] bei seinen Oxyamidinen festgestellt.

[2]) Blaskopf, Diss. S. 49. Vgl. auch die allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Homologen des Phenylazohydroxyanilids, Bamberger und Rising, diese Annalen **316**, 268 (1901).

[3]) Die Löslichkeit ist gut erkennbar (wie auch bei andern, in Laugen schwer löslichen Vertretern dieser Körperklasse), wenn man die konzentrierte alkoholische oder acetonische Lösung halbiert und einen Teil in Wasser, den andern in Natron- oder Kalilauge gießt.

Digitized by Google

Eine eisessigsaure Lösung von α-Naphthylamin färbt in der Kälte bald, beim Erhitzen sofort rotviolett. Die alkoholische Lösung wird durch ganz wenig Eisenchlorid dunkelblau, durch mehr Eisensalz grün gefärbt und gibt mit alkoholischem Kupferacetat sofort bräunlich fleischfarbige (gemsfarbige) Flocken des Kupfersalzes.

Zerlegung durch Schwefelsäure: Man trägt 3 g in ein Gemisch von 25 ccm konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser ein, kocht unter Rückflußkühlung, bis die Krystalle verschwunden sind und die Stickstoffentwicklung beendet ist und bläst mit Dampf ab. Das mit diesem übergehende, stark nach Kresol riechende Rohöl (0,88 g) wird mit Bromwasser bromiert und in Form von Tetrabromkresol (gelblichweiße, bei 106—110° schmelzende Nädelchen aus erkaltendem Ligroin) als *p-Kresol* identifiziert. Im Destillationsrückstand findet sich außer ziemlich viel Harz und sehr geringen Mengen unaufgeklärter Stoffe *p-Aminophenol*, das in reinem Zustand (Schmelzp. 185°) isoliert wurde.[1]) Das Tolylazohydroxyanilid wird also durch Schwefelsäure in Stickstoff, p-Kresol und Phenylhydroxylamin (bzw. dessen Umwandlungsprodukt, p-Aminophenol) zerlegt.

Phenylazohydroxy-p-toluid, $Ph.N_2.N(OH).C_6H_4.CH_3$,[2])

(Schmelzp. 123,5—124°) färbt sich ebenfalls im direkten Sonnenlicht braun. Verhält sich gegen Eisenchlorid und alkoholisches Kupferacetat ganz ähnlich dem isomeren Anilid. Die Flocken des Kupfersalzes sind etwas dunkler. Die Färbung mit α-Naphthylamin und Eisessig ist violettrot.[3])

[1]) Einzelheiten der Aufarbeitung vgl. Blaskopf, Diss. Zürich (Wien) 1895, S. 52.

[2]) Bamberger und Tschirner, B. d. d. chem. Ges. **32**, 1677 (1899). Bamberger und Rising, diese Annalen **316**, 274 (1901). Blaskopf, Diss. S. 50.

[3]) Über die Geschwindigkeit dieser „Kupplung" bei Arylazoaniliden vgl. die Bemerkungen Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 839, Fußnote (1895).

Digitized by Google

Zerlegung durch Schwefelsäure: 4 g werden in der oben beim Isomeren angegebenen Weise mit 25 ccm konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser behandelt. Auch hier erhebliche Harzbildung. Im Kühler kondensieren sich wenige, mit smaragdgrüner Farbe schmelzende Tröpfchen — ohne Zweifel *p-Nitrosotoluol.* Man destilliert mit Dampf, alkalisiert das Destillat, zieht es mit Äther aus (Extrakt *a*), säuert an und äthert wieder aus (Extrakt *b*).

a hinterläßt sehr geringe Mengen eines braunen, nach p-Nitrosotoluol riechenden Öls, das nach kurzem Stehen fast völlig erstarrt und — nachdem es auf Ton gestrichen und aus Gasolin, worin es sich leicht löst, umkrystallisiert ist — weiße, glänzende Nadeln vom (nicht bis zur Konstanz gebrachten) Schmelzp. 87° und süßlichem, diphenylartigem Geruch bildet.

b enthält 1,2 g braunes Öl von starkem Phenolgeruch, das beim Bromieren *Tribromphenol* liefert (Schmelzp. 95° nach der Krystallisation aus Ligroin).

Das mit Dampf Unflüchtige gibt an Äther reichliche Mengen eines braunen, nach kurzer Zeit völlig erstarrenden Öls ab. Durch einmalige Krystallisation aus kochendem Benzol verwandelt es sich in graubraune Nädelchen (1,4 g), die nach wiederholtem Umlösen aus siedendem Toluol und Ligroin weiß werden, bei 124—125° konstant schmelzen, sich durch sämtliche Reaktionen als reines, *p-Toluhydrochinon* kennzeichnen und überdies durch Bichromat und Schwefelsäure zu Toluchinon (Schmelzp. 66—67°) oxydiert wurden.

Der vom Toluhydrochinon befreite Destillationsrückstand wurde alkalisiert und sowohl in diesem Zustand (Extrakt *B*), als nach der Sättigung mit Kohlensäure (Extrakt *C*) mit Äther ausgezogen.

B hinterläßt Spuren eines gelbbraunen Farbstoffs, *C* minimale Mengen rotbraunes Harz, aber *kein* p-Aminophenol.

Phenylazohydroxy-p-toluid wird also durch Schwefel-

Digitized by Google

säure in Stickstoff, Phenol und p-Tolylhydroxylamin (bzw. dessen Umwandlungsprodukt[1]), Toluhydrochinon) zerlegt.

Weitere Isomere $R.N_2.N(OH).R'$ und $R'.N_2.N(OH).R$.

Phenylazohydroxy-p-bromanilid, $Ph.N_2.N(OH).C_6H_4.Br$[2]), aus Phenyldiazoniumchlorid und p-Bromphenylhydroxylamin.[3]) Goldgelbe, zu Büscheln gruppierte Nadeln. Schmelzp. 128,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin. α-Naphthylamin (in Eisessig) kuppelt rotviolett. Ganz wenig Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.[4])

0,1209 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 18,5° u. 734 mm Druck.
0,1366 g „ 0,2475 CO_2 und 0,0454 g H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_3OBr$	Gef.
C	49,31	49,41
H	3,42	3,68
N	14,38	14,46

Zerlegung durch Schwefelsäure: 2 g werden eine halbe Stunde der Einwirkung von 40 ccm kochender, verdünnter Schwefelsäure (1:4) ausgesetzt. Im Kühler sammeln sich anfangs neben Phenol grüne, zu schwach gelben Krystallen erstarrende Öltröpfchen — *p-Bromnitrosobenzol*. Die erkaltete Lösung wird filtriert, der Filterinhalt zur Entfernung des Phenols mit Natronlauge ausgezogen und das in dieser Unlösliche aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, flache Nadeln vom konstanten Schmelzp. 168,5—169,5° — identisch mit *p-Dibromazoxybenzol*.[5]) Das schwefelsaure Filtrat F wird

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 246 (1895). Diese Annalen **290**, 182 (1912).

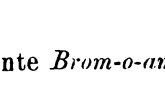
[2]) Diss. von A. Stiegelmann, Zürich (Straßburg) 1896, S. 89.

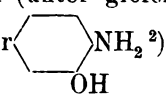
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1221 (1895); 29, 864 (1896). Diss. von A. Stiegelmann, Zürich 1896, Renauld 1896, Paula Köpke 1898, Szolayski 1899, W. Ham 1904.

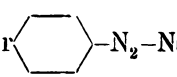
[4]) Näheres in der Diss. von Stiegelmann, S. 89.

[5]) In der Diss. von Stiegelmann ist nicht angegeben, ob die Schmelzpunkte korrigiert sind. Soviel ich mich erinnere, wurden sie 1893—1896 im unterzeichneten Institut nicht korrigiert.

Digitized by Google

wiederholt mit Äther extrahiert und dieser mit Ätzlauge durchgeschüttelt. Aus der angesäuerten Lauge läßt sich mit Wasserdampf reines, bei 42° schmelzendes *Phenol* abblasen, während im Äther sehr wenig eines festen Stoffs hinterbleibt, der — den Reaktionen nach — asym. *Dibromanilin* ist bzw. enthält. Das schwefelsaure Filtrat F gibt nach dem Alkalisieren mit Ätzlauge an strömenden Dampf reines *p-Bromanilin* (Schmelzp. 63°) ab. Im Destillationsrückstand findet sich das anscheinend unbekannte *Brom-o-aminophenol*  (amphoterer Charakter; violette Färbung), zu dessen sicherer Strukturbestimmung die erhaltene Menge allerdings nicht ausreichte.

Phenylazohydroxy-p-bromanilid wird also — abgesehen von den erwähnten Nebenprodukten — durch Schwefelsäure zerlegt in Stickstoff und Phenol einerseits und p-Dibromazoxybenzol und p-Bromanilin andrerseits; letztere zwei sind offenbar Umwandlungsprodukte zunächst entstandenen p-Bromphenylhydroxylamins, das[1]) durch heiße verdünnte Schwefelsäure in Dibromazoxybenzol und Bromanilin (unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen von  [2]) und asym. Dibromanilin) übergeführt wird.

p-Bromphenylazohydroxyanilid  [3]), aus p-Bromphenyldiazoniumsalz und Phenylhydroxylamin. Seideglänzende, verfilzte, strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154,5°. In Ligroin und Äthylalkohol schwer, leichter in Methylalkohol und Benzol löslich. Färbungen

[1]) Stiegelmann, Diss. S. 76—80.

[2]) Schmelzp. 143,5—144°. Das isomere $C_6H_3.\overset{4}{Br}.(\overset{1}{OH}).\overset{2}{NH_2}$ schmilzt bei 128°. Schütt, Journ. prakt. Chem. 32, 61 (1885).

[3]) Bearbeitet von Stiegelmann, Diss. S. 91—96.

Digitized by Google

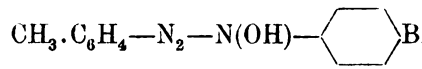
mit α-Naphthylamin und Eisenchlorid wie beim vorigen. Analyse:

0,1531 g gaben 0,2778 CO_2 und 0,0509 H_2O.
0,1313 g „ 17,3 ccm Stickgas bei 18° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_3BrO$	Gef.
C	49,31	49,52
H	3,42	3,69
N	14,38	14,61

Zerlegung durch Salzsäure: 30 ccm verdünnte Salzsäure (1:3) und 1,6 g Anilid werden gekocht, bis eine Probe mit Eisenchchlorid keinen Geruch nach Nitrosobenzol mehr entwickelt, nach dem Erkalten von schwarzem Harz abfiltriert (das etwas *p-Bromphenol* und unangegriffenes Anilid einschließt) und methodisch auf neutrale, saure, alkalische und amphotere Stoffe verarbeitet; erstere scheinen nur aus Spuren von *Azoxybenzol* zu bestehen. Rein isoliert: *p-Bromphenol* (Schmelzp. 62,5°); *p-Chloranilin* (Schmelzp. 69,5—70°); vermutlich auch o-Chloranilin, wohl wegen zu kleinen Maßstabs nicht isoliert, und wenig *p-Aminophenol* (als Chlorhydrat abgeschieden und durch Farb- und Geruchsreaktionen gekennzeichnet). Das Anilid spaltet sich demnach unter der Einwirkung von Salzsäure in Stickstoff, p-Bromphenol und Phenylhydroxylamin, welch letzteres durch die Salzsäure zur Hauptsache in Chloranilin umgewandelt wird.

p-Tolylazohydroxy-p-bromanilid,



$CH_3.C_6H_4—N_2—N(OH)—C_6H_3Br$[1]),

aus p-Tolyldiazoniumchlorid und p-Bromphenylhydroxylamin, krystallisiert aus erkaltendem Alkohol oder Benzol in grünstichig gelben, verfilzten Nadeln; zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 122—123°, rasch (im auf 100° vorgewärmten Bad) erhitzt, bei 134°.

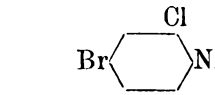
0,1697 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 21° u. 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2OBr$	Gef.
N	13,7	13,7

[1]) Bearbeitet von Paula Köpke, Diss. Zürich 1898.

Digitized by Google

Die Zerlegung durch verdünnte Salzsäure und die Trennung der Reaktionsprodukte wurde durchgeführt wie beim vorigen Versuch (3,2 g Anilid, 60 ccm Salzsäure 1 : 2). Erhalten: *p-Kresol* (bromfrei, Bläuung durch Eisenchlorid, Bromfällung, Schmelzp. 28—32° statt 36°). *p'-p-Dibromazoxybenzol* (168,5—169,5°), *p-Brom-o-chloranilin*



(Schmelzp. 69,5°), *p-Bromanilin* (Schmelzp. 63°). Das Anilid wird also gespalten in Stickstoff und p-Kresol einerseits, Dibromazoxybenzol, Bromanilin und Chlorbromanilin andrerseits. Letztere drei entstehen aus p-Bromphenylhydroxylamin, das durch Salzsäure in ein Gemisch dieser Stoffe umgewandelt wird.[1])

p-Bromphenylazohydroxy-p-toluid,

$Br.C_6H_4—N_2—N(OH).C_6H_4.CH_3$[2]),

aus p-Bromdiazoniumchlorid und p-Tolylhydroxylamin. Grünlich gelbe, feine, verfilzte Nadeln aus erkaltendem Alkohol oder Ligroin. Zersetzungspunkt 151°. Stickstoffbestimmung:

0,1610 g gaben 21 ccm Stickgas bei 17° und 707 mm Druck.

	Ber: für $C_{13}H_{12}BrN_3O$	Gef.
N	13,7	13,9

Bei der Zerlegung durch kochende, verdünnte Schwefelsäure (150 g [1 Tl. Säure, 2 Tle. Wasser] und 5,8 g Anilid) entstand neben Stickstoff und *p-Bromphenol* (nicht rein isoliert; Schmelzp. 40—45°, statt 62,5°) *Tolylhydrochinon* (Schmelzp. 124°; alle typischen Reaktionen) und *p-Toluidin* (rein isoliert als Benzoylderivat vom Schmelzp. 155—156°); letztere beiden entstehen bekanntlich[3]) aus p-Tolylhydroxylamin und verdünnter, heißer Schwefelsäure. Vermutlich entstand auch p-Azoxytoluol, das übersehen sein mag.

---

[1]) Stiegelmann, Diss. S. 82—84.

[2]) Bearbeitet von Frl. Köpke, Diss. S. 27.

[3]) Diese Annalen **290**, 182 (1912).

Digitized by Google

Nitrosoaryle und Phenylhydrazin.

(Bearbeitet mit *H. Büsdorf.*)

Über die Bildung von Phenylazohydroxyanilid aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin[1])

wurde bisher nur in einer vorläufigen Mitteilung vom Jahre 1896 mit wenigen Worten berichtet.[2]) Wir tragen jetzt — nach bald 25 Jahren — die Einzelheiten nach:

In die Lösung von 2 g Nitrosobenzol (2 Mol.) in 200 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit Eis eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 g Phenylhydrazin (1 Mol.) in 50 ccm Alkohol eingetragen. Die Farbe schlägt sofort von Grün in Hellgelb um, indem zugleich geringe, aber deutliche Gasentwicklung stattfindet. Man läßt 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und verdünnt mit Wasser bis zur eben bleibenden Trübung. Das Azohydroxyanilid scheidet sich langsam, oft erst nach längerem Stehen auf Eis in Form schwach gelblicher, aus feinen Nadeln bestehender Flocken ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist es rein und zeigt alle Eigenschaften, die früher für das aus Phenylhydroxylamin und Diazoniumchlorid dargestellte Präparat[3]) angegeben sind.

0,1011 g gaben 0,2510 CO_2 und 0,0511 H_2O.

..... g (fehlt) 12,1 ccm Stickgas bei 22° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O$	Gef.
C	67,6	67,7
H	5,16	5,61
N	19,71	19,83

Das alkoholisch wäßrige Filtrat wird vom Alkohol befreit, mit Äther extrahiert, diesem die basischen Bestandteile mit stark verdünnter Salzsäure entzogen, letztere mit Natriumbicarbonat alkalisiert und sofort ausgeäthert. Der Äther hinterläßt weiße, nach dem

[1]) H. Büsdorf, Diss. Zürich (Cöln) (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 103 (1896); vgl. auch **26**, 483 (1893); **32**, 3554 (1899); **33**, 3510 (1900).

[3]) a. a. O. S. 104.

Digitized by Google

Umkrystallisieren konstant bei 81° schmelzende Nadeln von *Phenylhydroxylamin.*

Das von Basen befreite Ätherextrakt enthält ein nach Carbylamin riechendes, rotbraunes Öl, das im Kältegemisch zu schmutzig rotbraunen Krystallen erstarrt und außer Phenylazohydroxyanilid wahrscheinlich *Azobenzol* enthält; durch Ausziehen mit kaltem Gasolin und abgestufte Dampfdestillation des Extraktrückstands hätte es vermutlich in reinem Zustand isoliert werden können.

Nitrosobenzol und *Tolylhydrazin.* Man läßt in die auf −5° abgekühlte Lösung von 6,5 g Nitrosobenzol in 450 ccm Sprit die Lösung von 3,75 g p-Tolylhydrazin in 50 ccm Alkohol eintropfen und dann eine Stunde stehen. Farbenumschlag etwas langsamer als beim vorigen Versuch. Verarbeitung wie oben. Die abgesaugten Krystallflocken sind nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein. Schmelzp. 130°. Identisch mit dem aus Phenylhydroxylamin und p-Tolyldiazoniumchlorid (vgl. S. 160) dargestellten Präparat von $CH_3.C_6H_4—N_2—N(OH).C_6H_5$.

0,0910 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gef.
N	18,5	18,42

Aus dem Filtrat läßt sich auch hier durch Extraktion mit Salzsäure *Phenylhydroxylamin* ausziehen.

Wie zu erwarten, ist das auf analoge Weise aus *p-Nitrosotoluol und Phenylhydrazin* entstehende Anilid isomer mit dem eben beschriebenen. Ansatz: 5 g Nitrosotoluol in 350 ccm Sprit und 2,5 g Phenylhydrazin in 15 ccm Alkohol. Temperatur 0°. Der Farbenumschlag von Grün in Hellgelb erfolgt hier noch langsamer. Die durch Anspritzen mit Wasser abgeschiedenen Flocken sind nach einmaliger Krystallisation rein (Schmelzp. 123—124°) und identisch mit dem aus p-Tolylhydroxylamin und Phenyldiazoniumchlorid dargestellten Anilid $Ph—N_2—N(OH).C_6H_4.CH_3$.

Digitized by Google

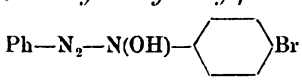
0,0491 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 21° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$	Gef.
N	18,5	18,81

Aus dem Filtrat läst sich mit Salzsäure unschwer reines *p-Tolylhydroxylamin* isolieren.

p-Bromnitrosobenzol und Phenylhydrazin.[1])

Man gibt 0,75 g in etwas absolutem Alkohol gelöstes Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur langsam und unter Umrühren zur Lösung von 2,6 g p-Bromnitrosobenzol im gleichen Mittel. Rascher Farbenumschlag von Grün in Hellgelb; mäßige Gasentwicklung. Man spritzt mit wenig Wasser an und erhält nach dem Absaugen ein Gemisch (1,8 g) spitzer, langer und stumpfer, flacher Nadeln, die durch fortgesetzte Krystallisation aus kochendem Ligroin, dann aus Alkohol getrennt werden. Die spitzen Nadeln erwiesen sich als *Phenylazohydroxy-p-bromanilid*[2])



(Schmelzp. 128,5°), die flachen als *p-p'-Dibromazoxybenzol* (168,5—169,5°). In dem mit Wasser gefällten, von der Hauptmenge des Alkohols befreiten Filtrat läßt sich durch Ausäthern[3]) usw. neben Dibromazoxybenzol und *p-Bromanilin* (Geruch, Diazotierbarkeit) — beide sind Zersetzungsprodukte des *p-Bromphenylhydroxylamins*[4]) — dieses selbst nachweisen; in einem besondern Versuch wurde es in reinem Zustand (Schmelzp. 91°) isoliert.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnikums.

[1]) Bearbeitet von Paula Köpke, Diss. Zürich 1898.
[2]) Vgl. oben S. 163.
[3]) Vgl. Köpke, Diss. S. 31.
[4]) Vgl. Stiegelmann, Diss. S. 47 und 84.

Digitized by Google

Die Quecksilberderivate des Äthylens;

von *W. Manchot.*

Nach Versuchen von *Arthur Klüg.*

[Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 18. Oktober 1919.)

Von den organischen Substanzen, welche sich merkurieren lassen, kann man mehrere Gruppen unterscheiden, nämlich die Gruppe des Acetylens und seiner Derivate, ferner die Gruppe des Äthylens und seiner Derivate, endlich die große Gruppe solcher Substanzen, welche weder eine dreifache Bindung, noch eine doppelte Bindung im eigentlichen Sinne enthalten. Zur letzteren Gruppe gehören Substanzen aus zahlreichen Körperklassen, wie Thiophen, Phenole, stickstoffhaltige Verbindungen u. a.

In allen diesen Fällen führt nach der bisherigen allgemeinen Annahme die Merkurierung direkt zu Substitutionsderivaten *gesättigter* Verbindungen, d. h. zu Verbindungen, in denen an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch —HgX (z. B. —HgCl) ersetzt sind.[1])

In einer mit J. Haas ausgeführten Untersuchung[2]) habe ich jedoch für die erste der oben genannten Gruppen, nämlich die Gruppe des Acetylens, gezeigt, daß *hier* diese bisherige Annahme nicht zutrifft. Vielmehr wurde speziell für den Fall des Phenylacetylens nachgewiesen, daß das Merkurierungsprodukt eine Anlagerungsverbindung des Phenylacetylens, also ein *echtes* Acetylenderivat ist, welches bei der Spaltung mit Säuren das Acetylen zurückliefert, und daß dieses letztere erst während der Wieder-

[1]) Hierbei und im nachfolgenden überhaupt ist von den Quecksilberdialkylen nicht die Rede.

[2]) Diese Annalen **399**, 123 (1913); **417**, 93 (1918).

Digitized by Google

abspaltung, je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger rasch, durch Addition von Wasser in eine gesättigte Verbindung, hier Acetophenon, umgewandelt wird.

Gestützt auf die bei dieser Untersuchung gewonnenen Erfahrungen und Gesichtspunkte habe ich weiter eine Untersuchung über das sehr interessante Verhalten des Äthylens gegen Quecksilbersalze in Angriff genommen. Diese Untersuchung wurde nach zwei Richtungen angesetzt: einerseits wurde das Äthylen selbst einer neuen Prüfung unterworfen, andererseits wurden substituierte Äthylene der aromatischen Reihe, Styrolderivate, auf ihr Verhalten bei der Merkurierung untersucht, worüber später berichtet werden soll.

Über die Merkurierung des Äthylens ist durch die gemeinsamen Arbeiten von K. A. Hofmann und Sand, welcher letztere Forscher dieselben später allein fortgesetzt hat, bereits ein umfangreiches und interessantes Tatsachenmaterial bekannt geworden. Da ich im folgenden eine wesentlich andere Auffassung der Quecksilberderivate des Äthylens vertrete als die genannten Forscher, so möchte ich gleich bemerken, daß ich dabei ihre experimentelle Arbeit in keiner Weise bemängeln will. Auch bin ich an diese Untersuchung nicht deshalb herangegangen, weil es mich besonders gereizt hätte, auf dem schon so viel bearbeiteten Gebiet der Merkurierung organischer Substanzen mich auch zu betätigen, um etwa zu den vielen schon bekannten mercurierten Körpern noch ein paar neue hinzuzufügen; vielmehr führte mich die Absicht, Material für die Erforschung der *primären* Vorgänge zwischen den Molekülen zu gewinnen, auf dieses Gebiet in Verfolgung eines Gedankenganges, welcher sich von den Reaktionen des Sauerstoffes mit Metallsalzen zu solchen des Stickoxydes und weiter des Kohlenoxydes, Acetylens und Äthylens bewegte.

Nach der Vorschrift von Hofmann und Sand verfährt man so, daß man Mercurinitratlösung mit Kalilauge versetzt, bis ein weißer Niederschlag von basischem

Digitized by Google

Salz bestehen bleibt, dann Äthylen bis zur Auflösung des Niederschlages einleitet und diese abwechselnde Behandlung mit Kalilauge und Äthylen wiederholt, bis die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Wir haben es zur Gewinnung der aus der Flüssigkeit später zu fällenden Halogenverbindungen vorteilhaft gefunden, Mercurinitrat in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser bei Zusatz von ganz wenig Salpetersäure unter Erwärmen zu lösen, die Lösung eventuell zu filtrieren und dann mit Äthylen zu behandeln, was durch Schütteln der mit dem Gasometer verbundenen Flasche auf der Schüttelmaschine bewirkt und so lange fortgesetzt wird, bis eine Probe mit Natronlauge keine Fällung mehr gibt, wofür auf 32 g Mercurinitrat etwa eine Stunde erforderlich ist, wenn man etwas Überdruck anwendet. Die Lösung wird dann mit Soda neutralisiert oder schwach alkalisch gemacht. Noch bequemer ist die Verwendung von Mercuriacetat, welches in der zehnfachen Menge Wasser, eventuell unter Zusatz von ein wenig Essigsäure, gelöst wird und sich fast noch rascher mit Äthylen sättigen läßt. Die bei Herstellung der Nitrat- oder Acetatlösung etwa zugegebene Säure wird zweckmäßig durch ein wenig Natronlauge abgestumpft, auf völlige Wiederbeseitigung hierbei ausfallenden Quecksilberoxyds braucht nicht Bedacht genommen zu werden. Man erkennt leicht, daß bei der Sättigung mit Äthylen 1 Molekül Äthylen auf 1 Atom Quecksilber verbraucht wird.

Aus der neutralen oder schwach sodahaltigen Lösung wird nach Hofmann und Sand durch Zusatz von Halogenalkali das entsprechende Äthylenquecksilberhalogenid C_2H_5OHgX ausgefällt. Man bekommt also mit NaCl, KBr und KJ *analoge* Verbindungen. Letzteres ist nicht ganz überflüssig zu bemerken, denn die Literaturangaben enthalten hier eine Unklarheit, deren Entwirrung ein sehr genaues und zeitraubendes Studium erfordert. Sie ist durch die später veränderte Stellungnahme Sands zu seinen früheren Angaben entstanden.

Digitized by Google

Die nachfolgende Erläuterung dürfte daher nützlich sein: Nach der ersten Arbeit von Hofmann und Sand[1]) entstehen bei der Merkurierung des Äthylens vier Arten von Quecksilberverbindungen, nämlich

1. Äthenquecksilbersalze, z. B. C_2H_3HgJ,
2. Äthanolquecksilbersalze, z. B. $CH_2OH—CH_2HgCl$,
3. Äthylätherquecksilbersalze,
   z. B. $JHgCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2HgJ$,
4. Polymere Äthenquecksilbersalze, z. B. $(C_2H_3HgJ)_n$.

Es sollten nämlich, wenn man Mercurinitratlösung abwechselnd mit Äthylen und Kalilauge behandelt, auf Zusatz von NaCl und NaBr Verbindungen der 2. Reihe, auf Zusatz von KJ dagegen ein Jodid der 1. Reihe abgeschieden werden. Die Existenz der unter 1. genannten Äthenderivate sowie der unter 3. aufgeführten Äthylätherderivate wurde von Biilmann[2]) angezweifelt. Demgegenüber haben aber Hofmann und Sand[3]) mit Erfolg die Existenz der von ihnen „Äthylätherquecksilbersalze" genannten Verbindungen dargetan, deren Existenz übrigens ganz zweifellos ist, wie auch ich, abgesehen von der Sandschen Konstitutionsformel (vgl. unten), experimentell bestätigen konnte.

Dagegen wurde die Existenz der unter 1. genannten Äthenquecksilbersalze von Hofmann und Sand zwar zunächst ebenfalls verteidigt[4]), später hat aber Sand die Existenz dieser Verbindungsreihe gleichwohl nicht mehr aufrecht erhalten wollen.[5]) Wenigstens spricht Sand später[6]) nur noch von *zwei* Reihen und noch dazu nur von sauerstoffhaltigen Quecksilberverbindungen als Pro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1341 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1649 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2694 (1900). Sand, ebenda **34**, 2906 (1901).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2697 (1900).

[5]) Das Gleiche dürfte von der geringere Wichtigkeit besitzenden Reihe 4. der polymeren Äthenquecksilbersalze $(C_2H_3HgJ)_n$ gelten.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1385 (1901).

Digitized by Google

dukten der Merkurierung von Äthylen und Allylalkohol. Auch gibt er zugleich eine Vorschrift für die Darstellung des Quecksilberäthanoljodids C_2H_5OHgJ[1]), welche mit der früheren[2]) Vorschrift für die Darstellung des sauerstoff*freien* Äthenderivats C_2H_3HgJ vollkommen identisch ist. Gleichzeitig weist er darauf hin, daß die Quecksilberbestimmungen bei jodhaltigen Substanzen unter gewissen Bedingungen um 2—3 Proz. zu hoch ausfallen. In alledem liegt implicite, aber ausdrücklich gesagt ist es nicht, daß die Verbindung C_2H_3HgJ, welche auch in den 1. Supplementband des Richterschen Lexikons aufgenommen ist, und der polymere Verbindungstypus $(C_2H_3HgJ)_n$ nicht existieren. Auch ich habe nur die sauerstoffhaltigen Verbindungen beobachten können. Die gleiche Bewandtnis scheint es mit den aus Allylalkohol erhältlichen beiden Verbindungsreihen[3]) z. B. $C_3H_3NO_3$ und $C_3H_5ONO_3$ zu haben, da auch hier von der sauerstofffreien Verbindung in den späteren Arbeiten Sands nie mehr die Rede ist. Ich selbst habe mich mit den Allylalkohol-Quecksilberderivaten experimentell nicht beschäftigt.

In den Verbindungen C_2H_5HgOX, den sog. „Äthanolquecksilbersalzen" ist das Quecksilber sehr fest gebunden. Die normalen Quecksilberreaktionen mit Natronlauge, Ammoniak und Schwefelammonium versagen. Diese Tatsache ist wohl der Hauptgrund gewesen, welcher Hofmann und Sand zu der Annahme führte, daß das Quecksilberatom direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden sei, wie dies in ihrer Äthanolformel $CH_2OH—CH_2HgCl$ zum Ausdruck kommt.

Man kommt aber mit dieser Äthanolformel sofort zu einer großen Schwierigkeit. Bei der Spaltung mit Salzsäure erhält man nämlich nicht, wie die Formel erwarten ließe, das zugrunde liegende Äthanol $CH_2OH—CH_3$,

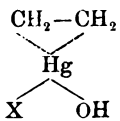
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1388 (1901).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1347 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2697 (1900).

Digitized by Google

sondern Äthylen. Sand hat nun für diese Entstehung von Äthylen zunächst folgende Erklärung[1]) gegeben: Durch Einwirkung der Salzsäure auf $CH_2OH—CH_2HgCl$ soll zunächst ein Salzsäureester $CH_2Cl—CH_2HgCl$ entstehen und dieser dann spontan in Quecksilbersalz $HgCl_2$ und $CH_2=CH_2$ zerfallen. Dies ist aber, wie auf der Hand liegt, ganz außerordentlich unwahrscheinlich. Ganz abgesehen davon, daß, wie schon bemerkt, doch überhaupt die Entstehung von Äthylalkohol aus einem merkurierten Äthanol zu erwarten wäre, ist eine so rasche Veresterung der Alkoholgruppe in verdünnter wäßriger Lösung und in der Kälte wohl ohne Beispiel. Ohne Analogie wäre wohl auch die sofortige Wiederabspaltung des Chlors aus der Gruppe $—CH_2Cl$. Die Entwicklung des Äthylens aus der Äthylen-Mercuriacetat- oder -nitratlösung auf Zusatz von selbst verdünnter Salzsäure erfolgt nämlich schon in der Kälte momentan und ähnlich stürmisch wie die Kohlensäureentwicklung beim Eingießen von Salzsäure in eine Sodalösung. Auch das feste Chlorid, Bromid, Jodid und das von uns erhaltene Rhodanid (vgl. unten) entwickeln beim Übergießen mit Salzsäure stürmisch Äthylen.

Sand hat später[2]) noch einen anderen Versuch gemacht, diese Entstehung von Äthylen unter der Einwirkung von Salzsäure zu erklären, ohne die Äthanolformel aufzugeben, indem er die folgende neue Hypothese aufstellte: Die Merkurierungsprodukte des Äthylens vom Typus C_2H_5OHgX reagieren nach Sand in zwei tautomeren Formen:

I



II

$XHgCH_2—CH_2OH$

In der einen Form (II) reagieren sie wie echte Strukturverbindungen als merkurierte Äthanole und enthalten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1387 (1901).

[2]) Diese Annalen **329**, 151 (1903).

Digitized by Google

das Hydroxyl dirkt an ein Kohlenstoffatom gebunden, in der anderen tautomeren Form (I), mit der sie reagieren, ist das Hydroxyl nicht an Kohlenstoff, sondern an Quecksilber gebunden und 2 Nebenvalenzen des Quecksilberatoms sind durch die Partialvalenzen des Äthylens abgesätttigt. Nach der Formel I reagierend, liefern diese Körper Äthylen, während die tautomere Formel II erklären soll, daß man auch Spaltungen mit ihnen durchführen kann, wo Äthylen nicht auftritt, z. B. entsteht unter der Einwirkung von Jod HgJ_2 und Jodhydrin CH_2OH-CH_2J. Auch diese Hypothese ist aber recht unwahrscheinlich und deutet die Tatsachen sehr willkürlich. Denn daß ein einmal an Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl in kalter verdünnter wäßriger Lösung auf die bloße Berührung mit kalter verdünnter Salzsäure hin aus der sehr beständigen primären Alkoholgruppe $—CH_2OH$ sich momentan herauslösen sollte, um zu dem Quecksilberatom hinüberzuwandern, ist undenkbar, wie auch die ganze Vorstellung von einer Rückverwandlung einer Hauptvalenzverbindung in eine Partialvalenzverbindung und überhaupt die Übertragung des Tautomeriebegriffes auf derartig verschiedene Bindungsverhältnisse gar nicht einleuchtet, umsoweniger, als nach den neueren Ergebnissen der Forschung tautomere Verbindungen wirklich existierende verschiedene Isomere sind, von denen nur die eine Form schwer zugänglich ist. Ferner ist gar nicht zu verstehen, warum denn gerade Salzsäure oder Halogenwasserstoffsäure, nicht aber Salpetersäure und Schwefelsäure diese Umlagerung herbeiführen sollen (vgl. unten). Unerklärlich ist ferner namentlich, was wichtig ist, daß außer mit Salzsäure auch bei der Spaltung mit Jodalkyl Äthylen entsteht (vgl. unten).

Besonders schwierig wird endlich die Übertragung auf die sog. „Äthylätherquecksilbersalze“ $C_4H_4OHg_2X_2$,

$$JHg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.HgJ,$$

welche ebenfalls unter der Einwirkung von Salzsäure Äthylen liefern, während Jod zu dem Jodid $J.CH_2.CH_2$

Digitized by Google

$.O.CH_2.CH_2.J$ führt. Eine wirkliche Erklärung des Verhaltens dieser Substanzen ist somit auch mit dieser Tautomeriehypothese nicht gelungen.

Sucht man nun der Konstitutionsfrage dieser Verbindungen aufs neue nachzugehen, so wird man nach allem den Gesichtspunkt festhalten müssen, daß hier *echte* Äthylenverbindungen vorliegen. Man wird sich also mit dem Auftreten von C_2H_4 in der Konstitutionsformel abfinden müssen. Hierbei ist noch die Vorfrage sicher zu stellen: ob dies innerhalb des einfachen Atomkomplexes C_2H_5OHgX stattzufinden hat oder eventuell polymere Formeln heranzuziehen sind. Sand hat eine monomolekulare Zusammensetzung der Verbindungen C_2H_5OHgX angenommen. Da wir aber in seinen Veröffentlichungen keine Molekulargewichtsbestimmung angegeben fanden, so haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung des Chlorides C_2H_5OHgCl nach der Siedepunktsmethode in Aceton ausgeführt.

Die Substanz war aus Methylalkohol umkrystallisiert. Zersetzungsp. 154°.

0,4913 g erhöhten den Siedepunkt von 20,9 g Aceton um 0,130°, nach Zuwiegen von 0,5009 g um 0,253°.

	Ber.	Gef.		
M	278	302	313	(K = 1,67°).

Die Verbindungen vom Typus C_2H_5OHgX sind also tatsächlich monomolekular.

Nach Abzug von C_2H_4 von C_2H_5OHgCl hinterbleibt $HgClOH$, Quecksilberhydroxychlorid. Man muß also den Versuch, die Substanz C_2H_5OHgX als eine Struktur- oder Valenzverbindung zu deuten, definitiv und vollständig aufgeben und in ihr eine Anlagerungsverbindung von der Art der Kohlenoxydverbindung des Kupferchlorürs sehen. Für letztere habe ich früher die Zusammensetzung $CuCl.CO.2H_2O$ sichergestellt.[1]) Die Analogie wird noch deutlicher durch die Tatsache, daß auch das Äthylen mit

[1]) Manchot u. Friend, diese Annalen **359**, 100 (1908).

Digitized by Google

dem Kupferchlorür nach meiner Untersuchung[1]) eine analog zusammengesetzte Verbindung bildet $C_2H_4.CuCl.nH_2O$, in welcher nur die Anzahl n noch nicht festgestellt werden konnte. Diese Verbindungen des Kupferchlorürs müssen, wie ich früher dargetan habe, unter Verzicht auf eine Strukturformel als Anlagerungsverbindungen gedeutet werden, und zwar muß man sich vorstellen, daß ihre Bildung durch Betätigung der Affinitätsmengen zustande kommt, welche in den Teilmolekülen CO bzw. C_2H_4 sowie CuCl und H_2O noch verblieben sind, nachdem die in ihnen, z. B. in H_2O vorhandenen Atome sich zunächst untereinander abgesättigt haben. Von der Art dieser Affinitätsbetätigung kann man sich noch keine nähere Vorstellung machen, weil unsere Kenntnis derselben noch in den Anfängen ist.

Die Verbindungen des Typus C_2H_5OHgX sind also zu formulieren $C_2H_4.Hg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$.

Die Chemie der Quecksilberoxyhalogenide ist bekanntlich sehr kompliziert. Es sind eine ganze Anzahl Verbindungen dieser Art beschrieben, deren komplizierte Zusammensetzung einerseits beruht auf der Neigung der an Quecksilberatome gebundenen Hydroxylgruppen, Wasser abzuspalten, andererseits auf der Neigung der Quecksilberhalogenide und der Hydroxy- und Oxyhalogenide, sich aneinander anzulagern. Die hier aufgestellte Theorie läßt daher voraussehen, daß neben Anlagerungsverbindungen organischer Substanzen an das einfache monomolekulare Quecksilberhydroxychlorid auch Anlagerungsverbindungen komplizierterer polymolekularer Quecksilberoxychloride auftreten werden, und dieser Schluß stimmt mit der Erfahrung überein. So sind z. B. vom Äthylen bereits die Verbindungen $C_2H_4.HgOHCl.HgCl_2$ und $2C_2H_4.Hg\begin{matrix}J\\O\\Hg\\J\end{matrix}$ bekannt. Letztere, d. h. Sands sog.

[1]) Manchot u. Brandt, diese Annalen 370, 286 (1909).

Digitized by Google

„Ätherquecksilbersalze" sind also dadurch entstanden zu denken, daß zwischen 2 Molekülen $C_2H_4.HgOHCl$ eine Wasserabspaltung aus den an Quecksilber gebundenen Hydroxylen stattgefunden hat. Ihre nahe Verwandtschaft zu den monomolekularen Verbindungen folgt aus dem Verhalten gegen Salzsäure, welche aus ihnen ebenfalls Äthylen in Freiheit setzt.

Aus dieser Auffassung der Merkurierungsprodukte des Äthylens als Anlagerungsverbindungen des Äthylens an Quecksilberoxyhalogenide lassen sich ihre sämtlichen Reaktionen zwanglos erklären, insbesondere läßt sich, was von besonderer Wichtigkeit ist, die Entstehung von Äthylen bei der Spaltung verstehen, namentlich aber auch, *weshalb* diese Verbindungen gerade gegen Salzsäure so empfindlich sind.

Bringt man die Verbindung $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{Cl}$ in Berührung mit Salzsäure, so wird hierbei zunächst das basische Quecksilberchlorid in $HgCl_2$ umgewandelt werden und neben Wasser die Verbindung $C_2H_4.HgCl_2$ entstehen müssen. Die entsprechende Wirkung muß natürlich auch bei der Behandlung mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure eintreten Indessen zeigen die Verbindnngen $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{X}$ gegenüber den letztgenannten Säuren eine verhältnismäßig sehr große Beständigkeit. Die stürmische Entwicklung von Äthylen, welche Salzsäure bewirkt, tritt durch diese Säuren nicht ein, ein Unterschied, welcher Sand bereits aufgefallen ist. Wenn man die Lösung des Äthylenquecksilberoxyacetats, sofern sie frei von NaCl ist, mit Essigsäure versetzt, so tritt nach unseren Beobachtungen gar keine Zersetzung ein und selbst beim Erwärmen kommt sie erst bei etwa 70° ganz träge in Gang; ähnlich verhält sie sich gegen verdünnte und selbst konz. Salpetersäure sowie verdünnte Schwefelsäure. Konz. Schwefelsäure bewirkt zwar, je nachdem ob bei dem Vermischen Erwärmung vermieden wird oder

Digitized by Google

nicht, schwächere oder stärkere Dunkelfärbung der Flüssigkeit, aber Äthylenentwicklung ist nicht oder kaum zu bemerken. Dagegen tritt mit Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff, Jodwasserstoffsäure stürmische Zersetzung ein. Ebenso wird durch Zusatz von Kaliumcyanid zu der essigsauren Lösung (Sand) Äthylenabspaltung bewirkt. Sehr empfindlich sind die salpetersaure, essigsaure und schwefelsaure Lösung nach unseren Beobachtungen auch gegen einen Zusatz von Kaliumrhodanid, welcher stürmische Entwicklung von Äthylen veranlaßt.

Es werden also diese Äthylenverbindungen gerade durch diejenigen Säuren stürmisch zerlegt, welche mit den Halogenverbindungen des Quecksilbers additionelle Verbindungen vom Typus $HgCl_2.2HCl$ *bilden,* und das sind eben die Halogenwasserstoffsäuren und die ihnen analoge Cyanwasserstoffsäure und Rhodanwasserstoffsäure.

Damit ist der Schlüssel für die Zersetzung der Äthylen-Quecksilberverbindungen durch die Halogenwasserstoffsäuren und ihre Beständigkeit gegen andere Säuren, wie Salpetersäure, Essigsäure u. a. gefunden. Auf die Reaktionsphase I

$$C_2H_4.Hg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl \rightleftarrows C_2H_4.HgCl_2 + H_2O$$

folgt die Reaktionsphase II

$$C_2H_4.HgCl_2 + 2HCl \rightleftarrows HgCl_2.2HCl + C_2H_4.$$

Äthylen und Chlorwasserstoff nehmen also beide das Quecksilberchlorid in konkurrierenden Reaktionen in Anspruch.[1])

[1]) Eine analoge Bewandtnis hat es offenbar mit der Abnahme der Giftigkeit (Desinfektionskraft) von Quecksilberchloridlösungen, wie sie nach Paul beobachtet wird, wenn man letzteren Halogenalkalien zusetzt. (Vgl. Verh. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902. 158.) Paul schreibt die Abnahme dem Umstande zu, daß die Mercuriionen in den Quecksilberlösungen die Ursache der Giftigkeit seien und durch den Zusatz des Halogenalkalis die elektrolytische Dissoziation des Halogenquecksilbers zurückgedrängt wird. Nun ist aber die Dissoziation des Quecksilberchlorids schon an sich ganz außerordentlich klein und bleibt hinter der der meisten

Digitized by Google

Die präparative Isolierung und Charakterisierung der Verbindungen $HgX_2.2HX$ (X = Halogen oder Rhodan) ist einigermaßen schwierig, wenn man die darüber vorliegenden Literaturangaben vergleicht und danach ihre Darstellung ausführt. Am besten charakterisiert ist die Rhodanverbindung $Hg(SCN)_2.2HSCN$. Indessen haben Le Blanc und Noyes[1]) gezeigt, daß auch in verdünnten wäßrigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff diese beiden Substanzen größtenteils aneinander gebunden sind, weil der Gefrierpunkt von Normalsalzsäure nach Zusatz von $HgCl_2$ nicht herunter, sondern hinauf geht, indem 1 Mol. $HgCl_2.2HCl$ durch Zusammentritt von 1 Mol. $HgCl_2$ mit 2 Mol HCl entsteht.

Ein derartiger Reaktionsverlauf ist bei den sauerstofffreien *echten* Quecksilberhalogenalkylen offenbar nicht möglich, daher ist ihre oft auffallende Beständigkeit gegen Salzsäure verständlich.

Die im vorstehenden entwickelte Darstellung des Reaktionsverlaufes ließ einige Versuche darüber wünschenswert erscheinen, ob auch Quecksilberchlorid selbst Äthylen bindet, ob man also die in der Gleichung I auftretende Verbindung $C_2H_4.HgCl_2$ annehmen darf. Es wurden deshalb die von Quecksilberchloridlösungen ab-

---

anderen anorganischen Salze weit zurück. Die Verminderung seiner an sich belanglosen Dissoziation dürfte also wohl ebenfalls verhältnismäßig belanglos für die Giftigkeit sein. Auch scheint es nicht recht angängig, die Desinfektionskraft des Sublimats, welche die der meisten anderen Salze weit überragt, gerade auf diejenige Eigenschaft (Ionenbildung) zurückzuführen, in der es hinter den meisten anderen Salzen weit zurücksteht. Die Verminderung der Desinfektionskraft durch den Zusatz von Halogenalkalien dürfte vielmehr so zu erklären sein, daß Halogenalkali und organische Substanzen (Eiweißstoffe) der Mikroorganismen miteinander um das Halogenquecksilber konkurrieren, gerade so wie hier Halogenwasserstoff bzw. Halogenalkali und Äthylen es tun, d. h. also, daß das Halogenalkali das Quecksilberchlorid bindet zu $HgCl_2.2NaCl$ und dadurch die Anlagerung von $HgCl_2$ oder HgOHCl an die organischen Substanzen der Mikroorganismen verhindert.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 6, 389 (1890).

Digitized by Google

sorbierten Mengen Äthylen gemessen.[1]) Wie nach den früheren Erfahrungen über umkehrbare Reaktionen dieser Art zu erwarten war, wechseln die von $HgCl_2$ aufgenommenen Mengen mit den Versuchsbedingungen, namentlich mit der Konzentration.

1. 0,3938 g $HgCl_2$ in 100 ccm H_2O gelöst (0,014 norm.). Versuchstemp. 15°. Geb. von 1 Mol. $HgCl_2$ 19,8 Liter.
2. 0,2106 g $HgCl_2$ in 100 ccm H_2O (0,008 norm.). Versuchstemp. 15,5°. Geb. von 1 Mol. 21,4 Liter.
3. 0,3888 g $HgCl_2$ in 20 ccm H_2O (0,07 norm.). Versuchstemp. 15,6°. Geb. von 1 Mol. $HgCl_2$ 10,5 Liter.

Die Absorption erfolgte in beiden Fällen unter äußerem Luftdruck bei einem Gehalt von 88 Proz. des angewandten Äthylens.

Die Absorption geht anfangs rasch vonstatten und wird allmählich langsam, wodurch das Ende etwas undeutlich wird. Nach mehrtägigem Stehen waren Trübungen in der Flüssigkeit zu bemerken (bei Nr. 3). Dies weist darauf hin, daß das erste Anlagerungsprodukt die Verbindung $C_2H_4.HgCl_2$ ist und aus diesem allmählich durch Hydrolyse etwas von der Oxychloridverbindung entsteht. Die Merkurireaktion mit Natronlauge verschwand bei Versuchen wie Nr. 1 allmählich ganz, wobei allerdings zu beachten ist, daß diese Reaktion sehr kleine Mengen in sehr verdünnten Lösungen nicht mehr gut anzeigt. Wenn dann durch eine solche mit Äthylen gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid Wasserstoff hindurchgeleitet oder die Lösung mit einem Vakuum verbunden und geschüttelt wurde, so war nach einiger Zeit die Fällbarkeit von Quecksilberoxyd durch Natronlauge wieder eingetreten. Dagegen ging das Bindungsvermögen des Quecksilberchlorids für Äthylen ganz bedeutend herunter, wenn dieses in salzsäurehaltigem Wasser gelöst wurde.

4. 0,2056 g $HgCl_2$ in 100 ccm $^1/_{10}$-HCl (0,007 norm.). Versuchstemp. 15,5°. Gef. für 1 Mol. $HgCl_2$ 4,4 Liter.

[1]) Apparatur vgl. Manchot u. Huttner, diese Annalen 372. 153 (1910).

Digitized by Google

5. 0,4178 g $HgCl_2$ in 20 ccm $^1/_{10}$-HCl (0,077 norm.). Versuchstemp. 15,7°. Die Absorption ging hier sehr langsam vonstatten und wurde erst nach vielen Stunden deutlich.

Nach der vorstehenden Erklärung für die spaltende Wirkung von Halogenwasserstoffsäuren ist zu erwarten, daß auch die Alkalisalze der letzteren eine Spaltung herbeiführen werden im Sinne der Reaktion

$$C_2H_4.Hg\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NaCl \rightleftarrows C_2H_4.HgCl_2 + NaOH.$$

Dies ist auch in der Tat feststellbar, doch ist diese Wirkung wegen der Gegenreaktion meist nur gering. Besonders deutlich ist indessen die Wirkung von Rhodankalium, wie auch die Lösung der Äthylen-Quecksilbersalze gegen Rhodanwasserstoffsäure besonders empfindlich ist. Es hängt das offenbar damit zusammen, daß die Rhodanverbindung $Hg(SCN)_2.2HSCN$ und ihre Alkalisalze besonders beständig sind und dementsprechend ihre Komponenten besonders große Affinität zueinander besitzen müssen. Versetzt man das Bromid $C_2H_4.Hg\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$ mit Rhodankalium bei Gegenwart von etwas Eisenalaun als Indikator, so tritt die rote Farbe erst nach Verbrauch einer gewissen Menge von Rhodankalium auf. Ebenso wie das Bromid verhält sich das Rhodanid selbst, welches man erhält, wenn man die wie oben mit Äthylen gesättigte Mercuriacetat- oder -nitratlösung mit Rhodankalium versetzt. Das ausfallende Rhodanid entwickelt hierbei deutlich Äthylen.

30 g Quecksilberacetat, in 300 ccm Wasser gelöst, wurden mit Äthylen gesättigt und mit 9,8 g KCNS (1 Mol.), gelöst in 100 ccm Wasser, gefällt. Der sehr dicke Niederschlag entwickelte nach einigen Minuten langsam Äthylen. Es wurden nun weitere 9,8 g KCNS, in wenig Wasser gelöst, hinzugegossen. Der Niederschlag entwickelte jetzt noch deutlicher Äthylen. Auch war deutlich zu bemerken, daß sich ein Teil des Niederschlages löste. Auf Zusatz eines dritten Moleküles Rhodankalium

Digitized by Google

verschwand der weitaus größte Teil des Niederschlages und die Äthylenentwicklung wurde sehr kräftig.

Bei anderen Versuchen wurde das durch Zusatz von einem Molekül Rhodankalium gefällte Rhodanid abfiltriert, ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Auch hier wird, wenn man Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Eisenalaun als Indikator zu dem in Wasser aufgeschlämmten Körper gibt, die rote Färbung des Ferrirhodanids erst sichtbar, wenn eine gewisse Menge Rhodankalium verbraucht ist. Dieses Verhalten des Rhodanids macht es erklärlich, daß uns die Isolierung der reinen Substanz $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{SCN}$, welche uns zur weiteren Charakterisierung dieser Äthylenverbindungen interessierte, noch nicht gelungen ist, denn es wurde, jedenfalls infolge der bei seiner Darstellung eintretenden Zersetzung, statt seiner stets die Doppelverbindung $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{SCN}.Hg(SCN)_2$ erhalten. Das Rohprodukt zersetzt sich bei 99°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 101°. Bei dem Versuch, es durch längeres und wiederholtes Kochen mit Methylalkohol zu extrahieren, traten Zersetzungen ein.

Für die Charakterisierung dieser Verbindungen $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{X}$ ist weiter von Interesse, daß sich mit ihnen eine Reihe von Umsetzungen und Fällungen ausführen lasen, bei denen der Atomkomplex $C_2H_4.HgOH$ erhalten bleibt. Eine Anzahl solcher Fällungen sind bereits von Sand beschrieben worden. Der genannte Komplex verhält sich hierbei wie ein einwertiges Atom und erinnert in den Fällungserscheinungen mehr an die Verbindungen des einwertigen Thalliums, welches dem Quecksilber im System benachbart ist, als an die Salze des einwertigen Quecksilbers. Die Nitratlösung wird außer durch Halogenalkali auch durch Ammoniumoxalat gefällt und durch Weinsäure getrübt. Von einigem Inter-

Digitized by Google

esse ist in dieser Beziehung namentlich das von uns dargestellte *Bichromat.* Zu dessen Darstellung wurde eine Lösung von 32 g Mercurinitrat in 320 g Wasser unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure bereitet, mit Äthylen gesättigt und in eine konz. Lösung von 1 Mol. Kaliumbichromat hineingegossen.

Nach kurzem Stehen wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die trockne Substanz verpufft beim Erhitzen ziemlich heftig. Auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade verbrannte sie unter Flammenerscheinung. Beim Reiben in der Reibschale knistert sie unter Funkenbildung und wird schwarz. Auch auf Schlag mit dem Hammer gibt sie Funken, explodiert aber nicht. Die über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,7032 g Substanz gaben 0,1536 Cr_2O_3.
0,6281 g „ „ 0,4107 HgS und 0,1381 Cr_2O_3.

Ber. für $(C_2H_4.HgOH)_2Cr_2O_7$		Gef.	
C	6,80	—	
H	1,42	—	
Hg	56,72	—	56,37
Cr	14,70	14,96	15,04

Die den Verbindungen $[C_2H_4HgOH]X$ zugrunde liegende *Base* läßt sich durch Umsetzung der Halogensalze mit feuchtem Silberoxyd gewinnen. 6 g des umkrystallisierten und reinen Bromides wurden mit der berechneten, d. h. aus 3,5 g $AgNO_3$ frisch gefällten und auf das sorgfältigste ausgewaschenen Menge feuchten Silberoxyds unter Zugabe von wenig Wasser geschüttelt. Nach kurzer Zeit war das Silberoxyd in AgBr umgewandelt. Es wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuumexsiccator konzentriert. Die Lösung reagiert mit Indikatoren wie Phenolphthalein und Methylorange alkalisch und fällt Metallsalze, z. B. Kupfersulfat. Sie entfärbt eine sodahaltige Permanganatlösung. Mit Salzsäure entwickelt sie stürmisch Äthylen. Nach zweitägigem Ver-

Digitized by Google

weilen im Vakuumexsiccator über Ätzkali war die Lösung in eine dickflüssige Masse übergegangen, welche die eben angegebenen Reaktionen wie vorher gab. Sie enthält also zweifellos die Base $[C_2H_4.HgOH]OH$. Sie ließ sich mehrere Wochen unverändert aufbewahren, erst nach längerer Zeit war eine feste und grauschwarze Masse daraus entstanden, welche aber die vorstehenden Reaktionen noch sehr deutlich gab, namentlich mit Salzsäure noch lebhaft Äthylen entwickelte. Auch mit Essigsäure entwickelte sie jetzt Gas, welches aber in der Hauptsache Kohlensäure war. Wie bei anderen einsäurigen Basen lassen sich durch Goldchlorid und Platinchlorid Doppelverbindungen ausfällen. Die *Platin*verbindung wurde aus der Äthylen-Quecksilberacetatlösung durch Natriumplatinchlorid ausgefällt und nach dem Auswaschen mit essigsäurehaltigem Wasser lufttrocken analysiert.

0,1039 g gaben 0,0206 Pt, entspr. 19,8 Proz. Berechnet 19,7 Proz. für $(C_2H_4.HgOH)_2PtCl_6.5H_2O$.

Da der Komplex $[C_2H_4.HgOH]$ als Ganzes unverändert in diese Fällungen und Umsetzungen hineingeht, so folgt, daß für gewöhnlich das in ihm enthaltene Hydroxyl keine basischen Funktionen besitzt. Die Gegenwart dieses Hydroxyls läßt sich aber nachweisen durch Behandeln mit Benzoylchlorid, eine Reaktion, die Sand bereits mit dem Jodid C_2H_5OHgJ ausgeführt hat. In dem Produkt glaubte er das Benzoat des Äthanols $CH_2(HgJ)—CH_2—O—CO—C_6H_5$ vor sich zu haben. Da es nach ihm mit rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Äthylen entwickelt, so sah er in diesem Verhalten einen Beweis für die Äthanolformel und zugleich einen indirekten Beweis für die von ihm behauptete intermediäre Entstehung eines Salzsäureesters $Cl—CH_2—CH_2—HgX$ bei der Einwirkung von Salzsäure auf die „Äthanolsalze". Wir haben diese Benzoylverbindung nach Sands Angaben ebenfalls erhalten, nur konnten wir nicht feststellen, daß dieses Benzoat sich prinzipiell anders verhält wie die benzoylfreien Salze. Die Äthylenentwick-

Digitized by Google

lung mit Salzsäure ist zwar nicht so stürmisch wie bei den nicht benzoylierten Salzen; dies erklärt sich aber aus der Unlöslichkeit der Substanz. Auch tritt sie trotzdem sehr deutlich ein. Die *Benzoylverbindung* hat somit die Konstitution $C_2H_4.Hg\langle^{O.OC.C_6H_5}_{J}$. Ihre Zersetzung durch Salzsäure erfolgt eben entsprechend dem oben Ausgeführten dadurch, daß diese das Quecksilberbenzoatjodid an sich reißt und sich an dieses oder an die aus ihm enstehenden Quecksilberhalogenide anlagert.

Es ist weiter noch ein Wort zu sagen darüber, wie die *Einwirkung von Jod auf die Äthylenquecksilberderivate* nach der Anlagerungsformel zu erklären ist. Dies ist ebenfalls ganz zwanglos möglich. Aus dem Verhalten des Quecksilbers gegen Halogen und Sauerstoff sowie aus dem der Quecksilberbihalogenide und des Quecksilberoxydes in der Hitze, auch aus der Reaktion zwischen Quecksilberoxyd und Chlor, bei welcher Chlor den Sauerstoff aus dem Quecksilberoxyd mit fortnimmt, kann man mit Sicherheit schließen, daß die Affinität des Quecksilberatoms zu den Halogenen größer ist als die zu Sauerstoff. Demnach wird bei der Einwirkung von Jod auf $C_2H_4.Hg\langle^{OH}_{J}$ und auf $C_2H_4.Hg\langle^{J}_{O}{}^{C_2H_4.Hg\langle_{J}}$ der Sauerstoff vom Quecksilber durch das Jod abgedrängt und von der im Molekül anwesenden C_2H_4-Gruppe gebunden werden können, wodurch das Gleichgewicht der Kräfte in dieser Gruppe gestört und die Aufnahme eines Atoms Jod ermöglicht wird, welche zu den Verbindungen führt:

$$JCH_2—CH_2OH \qquad JCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2J.$$

Das Quecksilberoxyjodid wirkt hierbei wie andere Oxydationsmittel, indem es Sauerstoff an die doppelte Bindung anlagert.

Zum Schluß sei noch die *Reaktion der Quecksilberäthylenderivate mit Jodalkylen* besprochen, welche deshalb von besonderer Wichtigkeit ist, weil sie eine weitere

Digitized by Google

Reaktion darstellt, in der diese Verbindungen als *echte* Äthylenderivate reagieren. Die spezielle Annahme, daß diese Stoffe erst durch Salzsäure in echte Äthylenderivate umgewandelt werden, wie Sand sie machte, ist also auch im Hinblick auf diese Reaktionen nicht gerechtfertigt. Nach der Äthanolformel $CH_2OH—CH_2HgJ$ wäre bei der Einwirkung von Jodmethyl die Bildung von Propylalkohol $CH_2OH—CH_2—CH_3$ zu erwarten. In Wirklichkeit entstehen aber Äthylen, Quecksilberjodid und Methylalkohol. Diese Reaktion hat Sand bereits beiläufig erwähnt, aber nicht weiter beachtet. Wir haben wegen ihrer Wichtigkeit für die Konstitutionsfrage die Einwirkung von Jodmethyl auf Äthylen-Quecksilberhydroxybromid und -jodid näher untersucht und in beiden Fällen das Auftreten von Äthylen in großen Mengen neben Methylalkohol beobachtet.

$$C_2H_4.Hg\begin{matrix}OH\\J\end{matrix} + CH_3J = C_2H_4 + HgJ_2 + CH_3OH.$$

Für die bimolekularen sog. „Äthyläther-Quecksilbersalze" $C_4H_8OHg_2X_2$, deren Verhalten gegen Jod oben bereits besprochen wurde, ergibt sich entsprechendes Sie sind nicht, wie bisher angenommen wurde, als merkurierte „Äthyläther"

$$\begin{matrix}XHgCH_2—CH_2\\XHgCH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>\!O,$$

sondern als Verbindungen von 2 Molekülen Äthylen mit 1 Mol. bimolekularem Quecksilberoxyhalogenid

$$2\,C_2H_4.Hg\begin{matrix}X\\O\\Hg\end{matrix}\!\!<\begin{matrix}\\\\X\end{matrix}$$

aufzufassen. Sie sind somit Anhydride der monomolekularen Verbindungen, wie aus dem Folgenden erhellt: Auch diese Verbindungen werden nämlich nach unseren Beobachtungen ganz wie die monomolekularen Äthylenverbindungen durch Halogenwasserstoffsäuren stürmisch zerlegt, während sie gegen andere Säuren, wie z. B. Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure viel beständiger

Digitized by Google

sind. Bei der Beurteilung dieses verschiedenen Verhaltens ist übrigens zu beachten, daß das bimolekulare Jodid bei seiner Darstellung aus alkalischer Lösung mittels Jodkaliums gefällt wird und daher von den letzten Resten anhängenden Alkalis und Halogenalkalis nur schwer zu befreien ist. Durch diese Verunreinigung kann dann auch beim Übergießen mit Essigsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure eine mehr oder weniger deutliche Entwicklung von Äthylen verursacht werden. Bezüglich der Darstellung dieses Jodids[1]) sei bei dieser Gelegenheit noch hinzugefügt, daß es sich empfiehlt, bei dem hierzu erforderlichen Sättigen von Mercurisulfat mit Äthylen auf etwa 30—35° zu erwärmen, weil bei Zimmertemperatur die Aufnahme des Äthylens nur äußerst langsam erfolgt.

Die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf dieses bimolekulare Jodid ist also analog wie bei den monomolekularen Verbindungen zu erklären: die Halogenwasserstoffsäure führt das Oxyjodid in Quecksilberbihalogenid über und reißt letzteres dann aus dem Molekül heraus im Bestreben mit ihm Verbindungen vom Typus $HgX_2.2HX$ zu bilden, wodurch Äthylen frei wird.

Beim Erhitzen des bimolekularen Jodides mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 110° erhielten wir eine große Menge Äthylen:

$$2\,C_2H_4.Hg\begin{matrix}J\\O\\Hg\\J\end{matrix} + 2\,CH_3J = 2\,C_2H_4 + 2\,HgJ_2 + CH_3{-}O{-}CH_3\,.$$

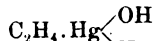
Mit Natronlauge, Ammoniak und Schwefelammonium geben auch diese Verbindungen keine normalen Quecksilberreaktionen.

Nach dem Vorstehenden dürfte kein Zweifel mehr sein, daß die bisher als „Quecksilberäthanolsalze" und als „Äthyläther-Quecksilbersalze" aufgefaßten Verbindungen

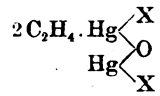
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2907 (1901).

Digitized by Google

als Anlagerungsverbindungen des Äthylens an Quecksilberoxyhalogenide von der Konstitution



bzw.



aufzufassen sind.

Weiter bestätigt sich der von mir aus meiner Untersuchung über die Quecksilberverbindungen des Phenylacetylens gezogene Schluß, daß merkurierte organische Verbindungen Quecksilberatome in fester Bindung enthalten können unter Versagen der normalen Quecksilberreaktionen, ohne daß deshalb diese Quecksilberatome an bestimmte einzelne Kohlenstoffatome gebunden zu sein brauchen. Man wird daher in Zukunft zwischen *echten* Quecksilberhalogenalkylverbindungen und Anlagerungsverbindungen unterscheiden müssen.

Über Chinuclidine;

von *Jakob Meisenheimer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 3. November 1919.)

Als *Chinuclidin* (V) ist von W. Koenigs[1]) ein stickstoffhaltiges Ringsystem bezeichnet worden, welches sich vom Piperidin dadurch ableitet, daß das Stickstoffatom durch eine Zweikohlenstoffbrücke mit dem *p*-ständigen Kohlenstoffatom verbunden ist; es bildet den Kern der einen Hälfte der Chinaalkaloide. Derartige Ringsysteme haben aber auch theoretisches Interesse, und zwar vom

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3244 (1904).

Digitized by Google

Standpunkt der Stereochemie aus. Im Chinuclidin können die drei Valenzen des Stickstoffs unmöglich in einer Ebene liegen, sondern es müssen das Stickstoffatom und die drei damit verbundenen Kohlenstoffatome unbedingt tetraedrisch angeordnet sein. Dann aber muß dieses Stickstoffatom Anlaß zur gleichen Art und Zahl von Isomeren geben können, wie ein Kohlenstoffatom, d. h. es muß bei geeigneter Substitution *Spiegelbildisomerie*[1]) auftreten, welche bekanntlich bisher bei Abkömmlingen des dreiwertigen Stickstoffs nicht nachzuweisen war. Das Chinuclidin selbst kommt seines vollkommen symmetrischen Aufbaus wegen für derartige Untersuchungen nicht in Betracht; wir wandten uns daher zunächst einem Abkömmling des Chinuclidins, dem *Benzochinuclidin*, zu. Die Schwierigkeiten, auf die wir dabei stießen, ließen es indessen angebracht erscheinen, auch das Chinuclidin selbst als Grundsubstanz der Körperklasse in den Kreis unserer Arbeiten einzubeziehen und zunächst dieses ausführlicher zu studieren, als es bisher geschehen war. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich ausschließlich mit der Darstellung und den Eigenschaften des *Chinuclidins*, des *Benzochinuclidins* und einiger ihnen nahestehender Verbindungen.

I. Über Chinuclidin;

von *Jakob Meisenheimer*, *Julius Neresheimer* und *Wilhelm Schneider*.

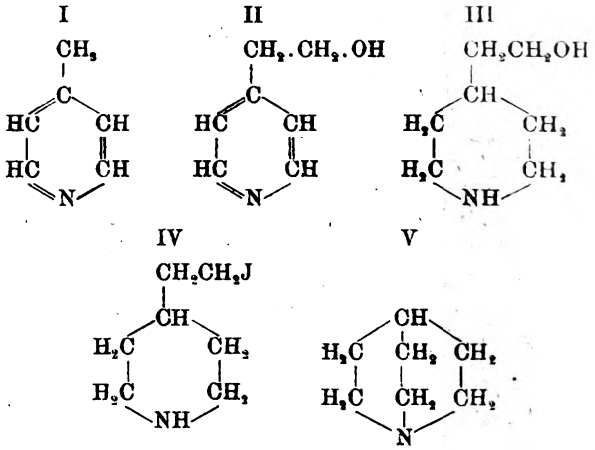
Das allgemeine Verfahren, das in glatter Weise zur Bildung von Chinuclidinen führt, ist von W. Koenigs[2]) angegeben und für *β-Äthylchinuclidin* durchgeführt worden. Es besteht in der Einwirkung von Formaldehyd auf ein γ-alkyliertes Pyridin, Reduktion des entstandenen γ-Pyri-

[1]) Näheres über die zu erwartenden Isomeriemöglichkeiten siehe in der Dissertation von O. Finn, Beiträge zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs, Berlin 1913. S. 10.

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

dyläthanols (II) zum γ-Piperidyläthanol (III), Umwandlung des letzteren in das entsprechende Jodid und anschließende intramolekulare Alkylierung:



Auf diesem von W. Koenigs vorgezeichneten Wege ist das *Chinuclidin* von K. Löffler und F. Stietzel[1] hergestellt worden. Wir benutzten die gleiche Methode. Sie erfordert als Ausgangsmaterial das *γ-Picolin*, ein sehr schwierig in größeren Mengen rein zu beschaffendes Material. F. B. Ahrens[2] hat ein Verfahren angegeben, γ-Picolin aus dem von der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft in Erkner in den Handel gebrachten „β-Picolin" zu gewinnen; Löffler und Stietzel haben nach seiner Vorschrift gearbeitet. Wir überzeugten uns in mühsamer Arbeit, daß die von Ahrens angegebene „Reinigung" über das Quecksilberchloriddoppelsalz keine Vorteile[3] bietet, und haben daher in unseren späteren Versuchen davon abgesehen. Die Ausbeuten und der ganze Reaktionsverlauf waren völlig unabhängig davon,

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 124 (1909).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 155 (1905).

[3] Vgl. auch J. v. Braun und A. Schmatloch, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3649 (1912), sowie P. Rabe und K. Kindler, ebenda **52**, 1847 (1919).

Digitized by Google

ob ein sorgfältig über das Quecksilberchloriddoppelsalz „gereinigtes“ γ-Picolin oder ein nur durch Fraktionieren und Abtrennung des Lutidinchlorhydrates gewonnenes Präparat zur Verwendung kam. Nach den unten ausführlich mitgeteilten Versuchen erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß durch Umkrystallisieren des Quecksilberchloriddoppelsalzes überhaupt eine Reinigung des γ-Picolins erzielt wird.

Der nächste Schritt in der Synthese des Chinuclidins besteht in der *Anlagerung von Formaldehyd an γ-Picolin* (I → II). W. Koenigs und G. Happe[1]) erhielten durch 40stündiges Erhitzen von γ-Picolin mit überschüssiger konz. Formaldehydlösung im Wasserbade lediglich das *Trimethylol* $C_5H_4N.C(CH_2OH)_3$. K. Löffler und F. Stietzel[2]) geben an, daß man durch 20-stündiges Erhitzen auf 135—140° mit der berechneten Menge einer nur halb so konz. Formaldehydlösung die Bildung des Trimethylols so gut wie völlig vermeiden und direkt nahezu reines *γ-Pyridyläthanol*, $C_5H_4N.CH_2CH_2OH$, gewinnen könne. Diese Angabe entspricht nach unseren Erfahrungen den Tatsachen in keiner Weise. Selbst wenn man mit der Temperatur auf 100° heruntergeht, nur 10prozentige Formaldehydlösung verwendet und die Formaldehydmenge nochmals um die Hälfte vermindert, entsteht noch immer ein durch Di- und Trimethylol stark verunreinigtes γ-Pyridyläthanol, welches nur mit Hilfe des Pikrates gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt des Pikrates liegt bei 134—135° (L. u. St.: 122 bis 123°), der Siedepunkt des γ-Pyridyläthanols bei 152 bis 153° unter 15 mm Druck, während Löffler und Stietzel 125—126° beim gleichen Druck angeben. Die Unterschiede zwischen den Angaben von Löffler und Stietzel und unseren eignen Befunden sind hier und bei den folgenden Verbindungen so groß, daß wir wieder-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2909 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 126 (1909).

Digitized by Google

holt glaubten, ganz andre Körper in den Händen zu haben. Aber es zeigte sich immer wieder, daß das allgemeine chemische Verhalten doch das gleiche war, und so sind die Abweichungen lediglich auf die größere Reinheit unserer Präparate zurückzuführen.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nimmt das *γ-Pyridyläthanol* glatt 6 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in *γ-Piperidyläthanol* (III) vom Siedepunkt 140—141° unter 13—14 mm Druck (L. u. St.: 120 bis 125° bei 15 mm Druck). Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod macht ebenfalls keine Schwierigkeiten, der Schmelzpunkt des Jodhydrates vom *γ-Piperidyläthyljodid* (IV) liegt bei 190—191° (L. u. St.: 158—159°). Das freie γ-Piperidyläthyljodid lagert sich sehr leicht und in guter Ausbeute in das jodwasserstoffsaure Salz des *Chinuclidins* (V) um.

Das Chinuclidin selbst haben Löffler und Stietzel nur in sehr unreinem Zustande in Händen gehabt. Sie beschreiben es als Öl, während es in Wirklichkeit eine außerordentlich leicht krystallisierende, hoch schmelzende Substanz darstellt. Die Eigenschaften des Chinuclidins sind in mehrfacher Hinsicht interessant. Chemisch bemerkenswert ist die außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen alle Reagentien. Durch Salz- oder Jodwasserstoffsäure wird es auch bei hohem Erhitzen nicht aufgespalten, bei stundenlangem Erwärmen mit konz. Schwefel- oder Salpetersäure bleibt es unverändert, auch von Kaliumpermanganat[1]) in schwefelsaurer Lösung wird es nicht angegriffen. — Als tertiäres Amin addiert es leicht Äthyljodid; das entstandene *Jodäthylat* zeigt durchaus das Verhalten eines quartären Salzes, d. h. es wird durch Zusatz von Natronlauge zu seiner wässrigen Lösung unverändert ausgesalzen und gibt mit Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende, leicht wasser-

1) Eine ähnliche Beständigkeit beobachtete W. Koenigs beim β-Äthylchinuclidin, Ber. d. d. chem. Ges 37, 3250 (1904).

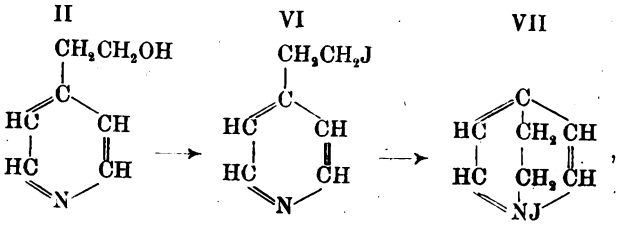
Digitized by Google

lösliche Base, die sich nicht mit Äther ausschütteln läßt. Dieses Verhalten gegen Äthyljodid beweist, daß in dem Chinuclidin tatsächlich eine tertiäre Base vorliegt.

Besonders auffallend ist der hohe Schmelzpunkt des Chinuclidins. Es schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen erst bei 158°. Dabei ist es ungemein flüchtig. Läßt man z. B. 20 Milligramm an der Luft auf einem Uhrglas stehen, so ist bereits nach einer Stunde die Hälfte verdampft. Die Krystalle haben deshalb ein eigentümliches Aussehen. Sobald sie nicht ganz frisch gewonnen sind, haben sie runde Ecken und Kanten, weil diese zuerst wegsublimieren.

Die große chemische Widerstandsfähigkeit und der hohe Schmelzpunkt des Chinuclidins sind ohne Zweifel auf die außergewöhnlich hohe Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Die Anordnung der Atome ist im Chinuclidinmolekül die denkbar regelmäßigste, die Spannung im Ringsystem sehr gering. Ich komme darauf unten noch einmal zurück.

Der Versuch, ein dem Chinuclidin entsprechendes ungesättigtes Ringsystem herzustellen, gelingt nicht. K. Löffler und F. Stietzel[1]) geben zwar an, auf folgendem Wege diese Aufgabe gelöst zu haben:



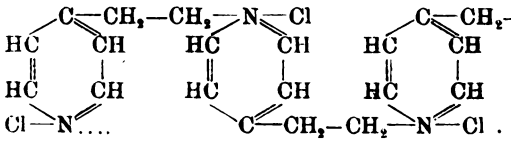
aber ihre Angaben sind irrtümlich. *γ-Pyridyläthyljodid* (VI) oder *-chlorid* ist unschwer nach üblichem Verfahren zu gewinnen, aber die intramolekulare Alkylierung, der Ringschluß zu VII, gelingt nicht. Erwärmt man die jod- oder chlorhaltige Base für sich gelinde, so erhitzt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 128 (1909).

Digitized by Google

sie sich von selbst in energischer Reaktion weiter und erstarrt beim Erkalten zu einer festen weißen Masse, die gänzlich verändert ist, fast völlig wasserlöslich geworden ist und massenhaft ionisierbares Halogen enthält. Löffler und Stietzel glaubten, in dem jodwasserstoffsauren Salz die gesuchte Substanz VII in Händen zu haben. Die Eigenschaften sind aber nicht danach angetan, diese Ansicht zu befestigen. Das Jodid sowohl wie das Chlorid sind mikrokrystallin (oder amorph?). Schon dies spricht für ein höheres Molekulargewicht. Wir haben die Molekulargröße des Chlorids in Wasser nach der Gefriermethode bestimmt und zu 266 gefunden. Da sich unter Voraussetzung vollkommener Ionisation für das einfache quartäre Chlorid 71 berechnet, so ist das Molekulargewicht der hier erhaltenen Substanz ein recht hohes, jedenfalls mehr als das doppelte. Die Alkylierung verläuft also nicht *intra-*, sondern *inter*molekular, etwa:

VIII



Die Substanz VII, von Löffler und Stietzel fälschlicherweise *Chinuclidinjodid*[1]) genannt, ist also aus der Literatur zu streichen. Nur ein *polymeres Chinuclinchlorid* (VIII) und *-jodid* sind bekannt.

Erwärmt man *γ-Pyridyläthyljodid* (VI) mit alkoholischer Kalilauge, so wird ebenfalls sehr leicht Jodwasserstoff abgespalten, es entsteht eine monomolekulare, flüchtige Base, die leicht als *γ-Vinylpyridin* erwiesen werden kann: sie liefert bei der Oxydation Isonicotinsäure und Ameisensäure.

[1]) A. a. O. 128.

Digitized by Google

Versuchsteil.

Zur Gewinnung von γ-Picolin

hielten wir uns anfänglich streng an die Vorschrift von F. B. Ahrens[1]). Die schlechten Ausbeuten, die wir bei der weiteren Verarbeitung dieses γ-Picolins bekamen, schoben wir zunächst auf die mangelnde Reinheit des Präparats und versuchten, das Quecksilberchloriddoppelsalz durch häufiges Umkrystallisieren weiter zu reinigen. Aus 3 kg „β-Picolin" wurden z. B. erhalten 1,65 kg vom Siedep. 140—145°, daraus etwa 1,5 kg Lutidinchlorhydrat und 3,5 kg Quecksilberchloriddoppelsalz erster Krystallisation vom Schmelzp. 125—132°. Ein Teil davon wurde noch dreimal aus etwa der fünffachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert, die Schmelzpunkte waren: 125—132°; 130—135°; 131—135°. Aus der Mutterlauge der letzten Krystallisation kam beim Stehen über Nacht noch eine erhebliche Ausscheidung ($^1/_4$ der Gesamtmenge) vom Schmelzp. 127—133°. Das Salz vom Schmelzp. 131—135° wurde analysiert:

0,2579 g gaben 0,1799 HgS.

	Ber. für $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$ (671,4)	Gef.
Hg	59,60	60,16

Das Salz ist also immer noch nicht rein. Äußerlich macht es bis auf den unscharfen Schmelzpunkt einen durchaus einheitlichen Eindruck, es bildet wohlausgebildete Nadeln. Krystallisiert man aber jetzt aus Alkohol um, so erhält man ein Gemisch von Nadeln und Blättchen, die man durch Aussieben einigermaßen voneinander trennen kann. Die Nadeln (etwa $^3/_4$ der Gesamtmenge) gehen durch das Sieb und geben bei erneuter Krystallisation aus Alkohol wieder schöne stark silberglänzende Nadeln vom Schmelzp. 132—134°, die Blättchen dagegen krystallisieren aus Alkohol in viel breiteren Nadeln vom Schmelzp. 145—147° und darauf aus Wasser

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 155 (1905).

Digitized by Google

in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 149—151°. Für das Quecksilberchloriddoppelsalz des β-Picolins wird 146° als Schmelztemperatur, für α-Picolin 151° bzw. 154° angegeben[1]). Das nach Ahrens gewonnene Quecksilbersalz besteht demnach wohl im wesentlichen aus einem Gemisch der Salze aller drei Picoline.[2])

Es wurde weiter beobachtet, daß aus einer Lösung von 1 kg Quecksilbersalz in 3 Liter siedendem Alkohol sich oberhalb 65° Nadeln, unterhalb dieser Temperatur Blättchen abscheiden; eine Trennung konnte aber auch so nicht erzielt werden. Das nach vielfachem Umkrystallisieren des Quecksilbersalzes aus Alkohol mit Kali wieder abgeschiedene Picolin kochte ganz unscharf, die Hauptmenge zwischen 140 und 142°. — Aus alledem ergibt sich, daß mit Hilfe des Quecksilberchloriddoppelsalzes reines γ-Picolin jedenfalls nicht gewonnen werden kann. Da aber die Herstellung und Umkrystallisation dieses Salzes in den hier benötigten Massen eine äußerst mühselige und außerdem gesundheitsschädliche Arbeit ist — bei dem damit beschäftigten Herrn stellten sich trotz aller Vorsicht die Symptome einer Quecksilbervergiftung ein —, so entschlossen wir uns, auf die Reinigung mit Quecksiberchlorid gänzlich zu verzichten und arbeiteten zuletzt folgendermaßen:

Aus 10 kg „β-Picolin" der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft in Erkner wurden durch sehr sorgfältige Rektifizierung 5,9 kg vom Siedep. 140—145° herausfraktioniert. Diese lieferten nach F. B. Ahrens 5 kg krystallisierender Chlorhydrate. Der davon abgetrennte Syrup wurde mit Kalilauge zerlegt und erneut fraktioniert. Der zwischen 140 und 145° siedende Anteil (1700 g) diente zu den weiteren Versuchen.

[1]) Vgl. Beilstein, Bd. IV., 123, 124, sowie Erg.-Bd. IV, 98, 100.

[2]) Zu einem ähnlichen Resultat sind mittlerweile auf ganz anderem Wege auch J. v. Braun und A. Schmatloch gekommen [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3649 (1912)].

Digitized by Google

Anlagerung von Formaldehyd an γ-Picolin.

Bei genauer Einhaltung der von K. Löffler und F. Stietzel[1]) angegebenen Bedingungen erhielten wir stets ein mit viel *Di-* und *Trimethylol* vermengtes *γ-Pyridyläthanol*, welches erst nach Abtrennung der Hauptmenge des Trimethylols mit einem Chloroform-Äthergemisch ein gut krystallisierbares Pikrat lieferte. Versuche, das Gemisch der Formaldehydanlagerungsprodukte nach Abscheidung des Trimethylols mit Chloroform-Äthergemisch durch Vakuumdestillation zu trennen, gaben ein wenig günstiges Resultat, offenbar weil sich dem γ-Pyridyläthanol Zersetzungsprodukte beimischen, die Pikrate von ähnlicher Löslichkeit liefern. Am günstigsten erwies sich folgendes Verfahren:

1 kg γ-Picolin wird mit 2 Litern Wasser und 0,5 kg 35—40prozentiger Formaldehydlösung 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Längeres Kochen, Erhitzen auf höhere Temperatur, Verwendung von mehr Formaldehyd oder schwächere Verdünnung mit Wasser begünstigt die Bildung der höheren Formaldehydanlagerungsprodukte, erschwert damit die Reinigung des γ-Pyridyläthanols und verringert zugleich die Menge des wieder gewinnbaren γ-Picolins. — Nach beendetem Kochen leitet man so lange Wasserdampf hindurch, als das Destillat beim Sättigen mit Kochsalz noch Picolin abscheidet, wechselt dann die Vorlage und jagt noch einige Stunden Dampf hindurch, bis in den übergehenden Tropfen kein Formaldehyd mehr nachzuweisen ist. Zweckmäßig ist es, vor der Dampfdestillation in etwa vier Portionen zu teilen, um die Einwirkung des Formaldehyds auf die Reaktionsprodukte nach Entfernung des γ-Picolins möglichst abzukürzen. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei etwa 50° Badtemperatur eingedampft, bis alles Wasser möglichst vollständig entfernt ist, und der hinterbleibende dünnflüssige Sirup (50—60 g) mit einem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 126 (1909).

Digitized by Google

Gemisch gleicher Teile Chloroform und Äther sorgfältig durchgeschüttelt. Nach viermaligem Ausziehen mit je 2—300 ccm Gemisch bleiben etwa 10—15 g ungelöst; sie bestehen wesentlich aus Trimethylol und krystallisieren meist nach einigem Stehen. Die Auszüge werden über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft, zuletzt wieder im Vakuum bei 40—50°; es bleiben etwa 40 g Sirup. Man löst heiß in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol, versetzt mit 80 g Pikrinsäure in ebenfalls 400 ccm kochendem absoluten Alkohol, kocht 5 Minuten lang mit etwa 5 Teelöffel guter Tierkohle und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich das *γ-Pyridyläthanolpikrat* in schönen hellgelben Nadeln aus. Manchmal beginnt, wenn die Lösung auf 30—40° abgekühlt ist, die Flüssigkeit sich milchig zu trüben. In diesem Falle muß man sofort von den Krystallen abgießen und das nachher abgeschiedene, in der Kälte ebenfalls erstarrende Pikrat nochmals aus Alkohol und Tierkohle umkrystallisieren. Das Rohprodukt schmilzt, mit Alkohol und Äther gewaschen, bereits über 130°, durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es völlig rein. Da der Schmelzpunkt unseres Präparates 12° höher liegt, als K. Löffler und F. Stietzel angeben (134—135° statt 122—123°), so haben wir der Sicherheit halber eine Analyse ausgeführt:

0,1551 g gaben 0,2525 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,1645 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 20,5° u. 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_8N_4$ (352,1)	Gef.
C	44,30	44,40
H	3,44	3,59
N	15,91	15,75

Das Pikrat fängt bei 127° an zu sintern und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 134—135° zu einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Es ist in Äther so gut wie unlöslich, in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in feinen

Digitized by Google

Nadeln. In Aceton löst es sich schon in der Kälte leicht. In der von Löffler und Stietzel beschriebenen Form dunkelgelber derber Krystalle erhielten wir das Pikrat nur einmal, als wir noch nach der Vorschrift der genannten Autoren arbeiteten und das Pikrat aus einem sehr unreinen Rohprodukt herausgeschieden hatten.

Aus der Mutterlauge des Rohpikrates scheiden sich bei längerem Stehen noch mehr Krystalle ab, die meistens schmierig sind und deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle auf etwa 115—120° steigt. Wir haben auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Zur Wiedergewinnung des unverändert gebliebenen γ-Picolins wird das Wasserdampfdestillat mit Kochsalz gesättigt, das γ-Picolin abgehoben und mit festem Ätzkali getrocknet; die abgehobene Picolinschicht enthält etwa 40 Proz. Wasser. Der geringe Rest wird durch Ausäthern gewonnen und nach Verdampfen der getrockneten Ätherlösung zur Hauptmenge hinzugegeben. Beim Destillieren gehen zunächst etwa 150 g zwischen 50 und 137° über, aus welchen durch sorgfältiges Fraktionieren noch 60—70 g Picolin gewonnen werden können. Im ganzen erhält man 940—950 g Picolin vom Siedep. 137 bis 144° zurück. — Die Ausbeute an γ-Pyridyläthanol beträgt nur 1,2—1,5 Proz. der Theorie[1]), d. h. man erhält etwa 50—60 g Pikrat. Versuche, durch wochenlanges Stehenlassen in der Kälte, durch Zusatz von Eisessig als Verdünnungsmittel oder durch Erhitzen von γ-Picolin mit festem Paraformaldehyd im Einschmelzrohr einen glatteren Reaktionsverlauf zu erzielen, waren erfolglos.

---

[1]) Übrigens gibt F. Stietzel in seiner Dissertation (Breslau, 1908, S. 35) die Ausbeute an seinem unreinen Pikrat auch nur mit 4 Proz. der Theorie an. Aus der Veröffentlichung in den „Ber. d. d. chem. Ges." (S. 126) kann man den Eindruck gewinnen, als ob aus 125 g γ-Picolin 70 g Pikrat erhalten worden wären.

Digitized by Google

γ-Pyridyläthanol.

70 g des Pikrates werden in 350 g Wasser suspendiert und dazu 175 ccm rauchende Salzsäure in mehreren Portionen hinzugegeben. Nach völliger Zersetzung des Pikrates wird mit 150 ccm Nitrobenzol zur Lösung der fest ausgeschiedenen Pikrinsäure durchgeschüttelt, darauf noch sechsmal mit je 100 ccm Äther ausgeäthert. Nitrobenzol und Äther werden zweimal mit 100 ccm verdünnter Salzsäure ausgewaschen, diese wieder zweimal mit je 80 ccm Äther zur Entfernung gelöster Pikrinsäure, und die salzsaure Waschflüssigkeit zur Hauptmenge zugegeben. Man neutralisiert mit festem Kaliumcarbonat und schüttelt 6—7 mal mit je 100 ccm Chloroform aus unter nochmaliger Zugabe von Kaliumcarbonat zum Zwecke des Aussalzens. Der Chloroformauszug wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Chloroform im Vakuum bei 50—60° Badtemperatur verjagt; schließlich steigert man die Temperatur auf 90—100°. Der hinterbleibende dickliche Sirup geht bei 13—14 mm Druck fast völlig zwischen 151 und 152° über (Badtemp. 165 bis 170°). Löffler und Stietzel geben 125—126° bei 15 mm Druck an. Die Ausbeute beträgt 22.5 g (95 Proz. der Theorie).

γ-Pyridyläthanol ist eine farblose, glycerinartige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

Das *Platinsalz* schmilzt, aus viel Alkohol umkrystallisiert, bei 171° unter Zersetzung (L. u. St. 164°).

0,1165 g gaben 0,0347 Pt.

	Ber. für $(C_7H_9NO)_2.H_2PtCl_6$ (656)	Gef.
Pt	29,72	29,78

γ-Pyridyläthyljodid.

3 g γ-Pyridyläthanol werden unter Kühlung mit 9 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96), entsprechend 4 Mol, und 1,2 g rotem Phosphor im Einschmelzrohr zusammengebracht und 4 Stunden lang im

Digitized by Google

siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs ist nur geringer Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt hat sich in sehr schönen, derben, farblosen Prismen über dem Phosphor ausgeschieden. Nach mehrstündigem Stehenlassen in Eiswasser saugt man ab und wäscht mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther gut nach. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali, einschließlich 1 g unverändert gebliebenen Phosphors, 7,8 g. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindunstenlassen über festem Kali und Umkrystallieren der ausgeschiedenen, auf Ton abgepreßten Krystalle aus Wasser ein weiteres halbes Gramm gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 80 Proz. der Theorie beträgt. Für die Analyse wurde das Rohprodukt noch einmal aus Wasser umkrystallisiert; für die weitere Verarbeitung ist das überflüssig.

0,1313 g gaben 0,1717 AgJ.
0,2107 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 21,5° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8NJ.HJ$ (361)	Gef.
N	3,88	3,92
J	70,36	70,67

Das *Jodhydrat* beginnt bei etwa 180° sich braun zu färben und schmilzt bei 186—187° zu einer dunkelbraunroten Flüssigkeit. An der Luft färbt es sich braun bis violett, langsam auch beim Aufbewahren im Exsiccator. Aus Wasser krystallisiert es in schönen farblosen, silberglänzenden Blättchen; auch aus heißem Alkohol scheidet es sich gut krystallisiert aus.

Die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure läßt sich auch im offenen Gefäß vornehmem; da bereits beim Zusammenbringen der rauchenden Jodwasserstoffsäure mit dem γ-Pyridyläthanol 1 Mol Säure gebunden wird, so läßt sich das Erhitzen auf 100° ohne Verlust an Jodwasserstoff durchführen. Man bringt die Substanz und die Jodwasserstoffsäure in einen Rundkolben mit eingeschliffenem Steigrohr und erhitzt erst eine Stunde auf 60—70°, steigert dann allmählich auf 95—100° und er-

Digitized by Google

hält bei dieser Temperatur 5—6 Stunden. Wir haben so nur wenige Versuche ausgeführt, doch scheinen die Ausbeuten eben so gut zu sein, wie bei dem zuerst angegebenen Verfahren. Der Vorteil liegt hauptsächlich darin, daß man viel größere Mengen auf einmal in Arbeit nehmen und außerdem nach beendeter Reaktion noch heiß durch ein Asbestfilter den unveränderten Phosphor abfiltrieren kann.

Zur Gewinnung des *Pikrats* suspendiert man 0,5 g Jodhydrat in wenig Wasser, setzt unter Kühlung Pottaschelösung hinzu und nimmt die so in Freiheit gesetzte Base in Äther auf. Auf Zusatz einer heißen alkoholischen Lösung von 0,6 g Pikrinsäure zu der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ätherlösung scheidet sich das Pikrat vollständig aus. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,1377 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 19,5° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8NJ.C_6H_3N_3O_7$ (462)	Gef.
N	12,12	12,13

Das Pikrat schmilzt bei 114—115° (L. u. St.: 108 bis 110°) zu einer orangeroten, schnell tief dunkelbraun werdenden Flüssigkeit. Aus Alkohol krystallisiert es in haarfeinen hellgelben Nadeln, die — in diesem reinen Zustande — an der Luft und am Licht recht beständig sind und sich nur langsam etwas dunkler färben. Bei längerem Erhitzen mit Alkohol erhält man ein immer unreiner werdendes Produkt und aus der Mutterlauge kann dann ein in heißem Alkohol viel schwerer lösliches, erst bei 198° schmelzendes Pikrat isoliert werden, das halogenfrei ist und mit dem unten beschriebenen Pikrat des *γ-Vinylpyridins* sich identisch erweist. Zur gleichen Substanz kommt man auch, wenn man das obige Pikrat (0,5 g) mit 100 ccm Wasser 3 Stunden am Rückflußkühler kocht. Das Wasser nimmt dabei infolge Abspaltung von Jodwasserstoffsäure saure Reaktion an, und beim Erkalten krystallisiert ebenfalls das bei 198° schmelzende, jodfreie Pikrat (0,2—0,3 g) aus.

Digitized by Google

Verhalten des γ-Pyridyläthyljodids.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des oben beschriebenen Jodhydrates (2 g) in der Kälte mit Pottaschelösung, so fällt die Base als schweres rötlichbraunes Öl aus, das leicht in Äther geht. Läßt man die ätherische, mit Kaliumcarbonat einige Stunden getrocknete Lösung 1—2 Tage stehen, so scheidet sich allmählich eine lockere, dunkle, von weißen Krystallen durchsetzte Masse ab, die neben anderem auch *γ-Pyridyläthyljodidjodhydrat* enthält (nachgewiesen als Pikrat vom Schmelzp. 114 bis 115°). Die Hauptmenge der Base aber bleibt unverändert in der Ätherlösung. Beim Verdampfen im Vakuumexsiccator tritt auch wieder Ausscheidung geringer Mengen rötlichbrauner amorpher Substanz ein; schließlich hinterbleibt das *γ-Pyridyläthyljodid* als farblose Flüssigkeit, die sich in einigen Minuten unter Selbsterwärmung in eine zähe, später feste, pulverisierbare, durch Jod braun gefärbte Masse verwandelt (etwa 1 g). Das Umwandlungsprodukt ist, den Angaben von Löffler und Stietzel entsprechend, unlöslich in Äther, schwer löslich auch in heißem Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und fällt daraus beim Erkalten in grauen, amorphen Flocken wieder aus. Etwas reiner erhält man denselben Stoff, wenn man die ätherische Lösung der Base einige Stunden kocht; durch Umkrystallisieren des gebildeten Niederschlags aus Wasser unter Zusatz eines Tropfens schwefliger Säure lassen sich sehr undeutliche farblose Kryställchen erhalten, die bei 260° unter Braunfärbung zu sintern beginnen und bei 267 bis 268° unter Zersetzung schmelzen (L. u. St: 216—218°). Schüttelt man die wäßrige Lösung dieses *polymeren Jodids* mit Silberoxyd, so tritt zunächst stark alkalische Reaktion auf, die aber bald schwächer wird.

γ-Pyridyläthylchlorid.

Die Neigung des γ-Pyridyläthyljodids, sich unter Abspaltung von Jod zu zersetzen, und die unerfreulichen

Digitized by Google

Eigenschaften seines Umlagerungsproduktes ließen es wünschenswert erscheinen, auch das entsprechende Chlorid zu untersuchen. 10 g γ-Pyridyläthanol werden in 40 ccm rauchender Salzsäure gelöst, bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und 17 Stunden im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Man dampft dann im Vakuum bei 50° zur Trockne und krystallisiert aus ziemlich viel Alkohol um. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge in farblosen Krystallen aus, den Rest gewinnt man durch Zusatz von etwas Äther. Die Ausbeute beträgt im ganzen 10—12 g (70—80 Proz. der Theorie) an reinem, nicht hygroskopischem Chlorhydrat. Zur Analyse wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,1480 g gaben 0,2366 AgCl.

	Ber. für $C_7H_8NCl.HCl$ (178)	Gef.
Cl	39,89	39,58

Das *Chlorhydrat* schmilzt oberhalb 260° unter Bräunung.

Das *Pikrat* wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch alkoholische Pikrinsäurelösung ausgefällt. Es läßt sich am besten aus Benzol, in dem es in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr wenig löslich ist, umkrystallisieren. Es bildet feine gelbe Nadeln, die sich im Licht bald dunkel färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

0,1162 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8NCl.C_6H_3N_3O_7$ (370,5)	Gef.
N	14,94	15,11

Das *Platinsalz* ist im Gegensatz zu dem des Äthanols in Wasser schwer löslich. Es schmilzt bei 207° unter Zersetzung.

0,1947 g gaben 0,0548 Pt.

	Ber. für $(C_7H_8NCl)_2.H_2PtCl_6$ (693)	Gef.
Pt	28,14	28,15

Löffler und Stietzel haben dieses Salz ebenfalls dargestellt und analysiert. Sie geben als berechneten Platingehalt 22,25 Proz. an, womit ihre Analyse gut über-

Digitized by Google

einstimmt: der Schmelzpunkt liegt nach ihrer Angabe bei 147—148°.

Durch Zugabe von wenig Kalilauge zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrates wird die freie Base als farbloses Öl gefällt. Wird nach Zusatz von mehr Kalilauge mit Wasserdampf destilliert, so entsteht, wie aus der jodhaltigen Base, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff *γ-Vinylpyridin*, das als Pikrat vom Schmelzp. 197 bis 198° nachgewiesen werden kann.

Umlagerung des γ-Pyridyläthylchlorids.

8 g γ-Pyridyläthanol werden wie oben mit Salzsäure erhitzt, und dann der größte Teil der Salzsäure bei 50° im Vakuum weggedampft. Den Rückstand versetzt man mit Eis und neutralisiert mit Soda. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, zur Entfernung noch unveränderten Äthanols mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 45° im Vakuum eingedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrt rasch, besonders wenn man die Badtemperatur auf 60° steigert. Ausbeute 6—7 g. Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Nach eintägigem Stehen sind 3,2 g abgeschieden. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen und erneutem Alkoholzusatz noch mehr Substanz gewinnen. Das Umlagerungsprodukt, das *polymere Chinuclinchlorid*, schmilzt bei 255—260° zu einer zähen dunkelbraunen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht, aber nicht ganz klar löslich, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Essigester, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Pyridin. Es gelang nicht, deutlich erkennbare Krystalle zu bekommen. Beim freiwilligen Verdunsten der wäßrigen Lösung waren Andeutungen einer krystallisierten Anordnung vorhanden. Die Analysen zeigten, daß die durch Umlösen aus Wasser und Fällen mit Alkohol so gut als möglich gereinigten Präparate nicht vollkommen rein waren.

Digitized by Google

	Ber. für C_7H_8NCl (141,5)	Gef.	
Cl	25,1	26,0	22,3

Eine Molekulargewichtsbestimmung in wäßriger Lösung hatte folgendes Ergebnis:

0,228 g, in 20,36 g Wasser gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,090°; 0,532 g von 0,174°; 0,735 g von 0,232°.

	Ber. für C_7H_8NCl (nicht ionisiert)	Gef.		
M	141,5	232	277	288

γ-Vinylpyridin.

15 g γ-Pyridyläthyljodidjodhydrat werden in 150 ccm Methylalkohol unter schwachem Erwärmen gelöst und mit 150 g 10prozentigem methylalkoholischem Kali 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und nach Zugabe von 25 ccm 50prozentiger Kalilauge mit Wasserdampf destilliert, bis eine Probe der übergehenden Flüssigkeit mit Pikrinsäurelösung keine Fällung mehr ergibt. Das Destillat wird mit einer heißen, konzentrierten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in geringem Überschuß versetzt, es erfolgt sofort starke Krystallisation. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Man erhält 11—11,5 g Pikrat (etwa 80 Proz. der Theorie) vom Schmelzp. 196—197°. — Verwendet man an Stelle des methylalkoholischen Kali wäßriges Alkali, so sind die Ausbeuten schlechter. Nimmt man auf 1 Mol Jodhydrat nur 1 Mol Alkali, so geht die jodhaltige Base zum großen Teil unverändert mit dem Wasserdampf über.

Zur Analyse wurde das Pikrat aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert.

0,1329 g gaben 0,2279 CO_2 und 0,0391 H_2O.

0,1022 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7N.C_6H_3N_3O_7$ (334)	Gef.
C	46,71	46,77
H	2,99	3,27
N	16,76	16,72

Bei langsamem Erhitzen schmilzt das *Pikrat* nach vorhergehendem Sintern und Dunkelfärbung bei 198—199°

Digitized by Google

unter Zersetzung. Wird die Substanz in ein auf 158—165° vorgewärmtes Bad eingeführt, so schmilzt sie sofort zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die bald wieder zu einer bräunlichen festen Masse erstarrt und bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung wie oben bei 198—199° schmilzt. Bringt man das Röhrchen in ein nur auf 156° vorgewärmtes Schwefelsäurebad, so sintert die Substanz unter schwacher Verfärbung zusammen, ohne zu schmelzen, und schmilzt erst bei 198—199°. Der erste Schmelzpunkt liegt also um 157°.

Das Pikrat krystallisiert aus Benzol in gelben, dünnen, glitzernden Blättchen. In Äther ist es kaum löslich, ziemlich leicht dagegen in heißem Alkohol, Essigester und Wasser. In Aceton ist es schon in der Kälte leicht löslich.

Zur *Darstellung des freien γ-Vinylpyridins* werden 13 g Pikrat mit 230 ccm verdünnter Natronlauge versetzt und solange mit Wasserdampf destilliert, bis das Wasser klar übergeht und eine Probe mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gibt. Das γ-Vinylpyridin setzt sich als klares Öl am Boden ab. Es wird wiederholt ausgeäthert, der Ätherauszug mit Pottasche getrocknet und der Äther im Vakuum bei 25—30° verjagt. Es bleiben 4 g eines nahezu farblosen, völlig jodfreien Öls, das unter 12 mm Druck fast vollständig bei 59° übergeht. Ausbeute 3,5 g (85 % der Theorie). Im Kölbchen bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück; destilliert man das übergegangene Präparat von neuem, so bleibt abermals ein Rückstand, ein Beweis, daß bei der Destillation eine teilweise Zersetzung (Polymerisation?) erfolgt.

0,2283 g gaben 0,6655 CO_2 und 0,1394 H_2O.

	Ber. für C_7H_7N (105,1)	Gef.
C	79,92	79,50
H	6,71	6,83

Das *γ-Vinylpyridin* ist ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl von stechendem Geruch, das sich bei längerem Stehen allmählich rot bis dunkelbraun

Digitized by Google

färbt. Während die farblose oder nur schwach gefärbte Base sofort ein gut krystallisiertes Pikrat liefert, gibt die verfärbte ein schlecht krystallisierendes, teilweise schmieriges Produkt, welches durch kurzes Kochen mit Tierkohle wieder gereinigt werden kann. — Die Base entfärbt schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung sofort.

Das *Platinsalz* ist in Wasser schwer löslich. Bei schnellem Erhitzen sintert es gegen 200°, schmilzt aber bis 350° nicht.

0.1123 g gaben 0,0352 Pt.

	Ber. für $(C_7H_7N)_2.H_2PtCl_6$ (620)	Gef.
Pt	31,45	31,34

Oxydation des γ-Vinylpyridins mit Kaliumpermanganat.

0,965 g γ-Vinylpyridin werden unter Zugabe von 18,4 ccm n-Schwefelsäure (1 Mol) in 200 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 127 ccm n-Kaliumpermanganatlösung (die Theorie verlangt 122 ccm) versetzt; Violettfärbung ist dann noch nicht zu beobachten. Der ausgeschiedene Braunstein wird abfiltriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die durch mehrmaliges Filtrieren vollkommen klar erhaltene Flüssigkeit wird auf 900 ccm aufgefüllt und je die Hälfte auf Ameisensäure bzw. Isonicotinsäure verarbeitet.

Zur Bestimmung der *Isonicotinsäure* wird mit Kaliumcarbonatlösung schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man löst in 30 ccm heißem Wasser und versetzt tropfenweise mit verdünnter Salzsäure, bis die Isonicotinsäure sich abzuscheiden beginnt. Nach beendeter Krystallisation wird die Mutterlauge neutralisiert, eingeengt und nochmals vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Man erhält im ganzen 0,31 g Isonicotinsäure vom Schmelzp. 305—306°, das sind 55 Proz. der Theorie.

Die andere Hälfte wird zur Bestimmung der *Ameisensäure* mit 50 ccm 25prozentiger Phosphorsäure in einer

Digitized by Google

tubulierten Retorte mit eingeschliffenem Kühler auf 50—60 ccm eingeengt und hierauf so lange mit Wasserdampf destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit vollkommen neutral reagiert. Nachdem das Destillat mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht ist, dampft man auf dem Wasserbade ein und bestimmt nunmehr die Ameisensäure in üblicher Weise mit Quecksilberchlorid. Es wurden 0,815 g Calomel erhalten; das entspricht 38 % der Theorie an Ameisensäure.

γ-Piperidyläthanol.

In einem Rundkolben von 700 ccm Inhalt werden 16 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium (etwa das Dreifache der berechneten Menge) auf dem Wasserbad erwärmt und hierzu in zwei Portionen kurz hintereinander eine heiße Lösung von 5 g γ-Pyridyläthanol in 150 ccm absolutem Alkohol in starkem Strahl aus einem Tropftrichter rasch zufließen gelassen. Man spült mit etwas Alkohol nach und hält über freier Flamme unter häufigem Umschütteln im gelinden Sieden, bis alles Natrium verbraucht ist, wobei man gegen Ende noch weitere 50 ccm Alkohol hinzugibt. Der frei werdende Wasserstoff entweicht durch einen seitlich angesetzten Rückflußkühler. Verbindet man dessen Ende mit einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage, so können etwa entweichende flüchtige basische Bestandteile aufgefangen werden. Als nach Beendigung der Reduktion der Inhalt dieser Vorlage eingedampft wurde, ergab sich, daß sie nur eine verschwindend geringe Menge (0,07 g) Chlorhydrate enthielt. — Nach dem Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit verdünnt man mit 150 ccm Wasser und äthert viermal mit je 200 ccm Äther aus. Der Rückstand wird mit viel Kaliumcarbonat versetzt und noch wiederholt ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck bei 40—50° Badtemperatur eingedampft. Mit den Äther- und Alkoholdämpfen gehen nur sehr ge-

Digitized by Google

ringe Mengen flüchtiger Base mit über, wie durch Vorlegen von Salzsäure dargetan werden konnte. Zur völligen Vertreibung des Alkohols steigert man die Temperatur am Ende auf 60—70°. Das schließlich verbleibende braun gefärbte Öl (4,8 g) kocht der Hauptsache nach bei 140—141° unter 13—14 mm Druck (Badtemperatur 170—175°). Man erhält 3,9 g (75 Proz. der Theorie). Im Kolben bleibt wenig (0,3 g) brauner Rückstand, der den charakteristischen Geruch der hydrierten Base kaum noch besitzt.

0,1870 g gaben 0,4457 CO_2 und 0,1916 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{15}ON$ (129,1)	Gef.
C	65,07	65,01
H	11,71	11,46

Das γ-Piperidyläthanol ist eine fast farblose dicke Flüssigkeit von ausgegrägtem Spermageruch. Löffler und Stietzel geben als Siedepunkt unter 15 mm Druck 120—125° an.

γ-Piperidyläthyljodid.

5 g γ-Piperidyläthanol werden unter Kühlung in 18 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96), entsprechend 5 Mol, gelöst und nach Zugabe von 2,5 g rotem Phosphor in einem Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr im Laufe einer Stunde auf 90°, dann noch 6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Man verdünnt mit 25 ccm Wasser, saugt heiß vom Phosphor ab und stellt das Filtrat mehrere Stunden in Eiswasser. Das *Jodhydrat* scheidet sich in fast farblosen, gut ausgebildeten Krystallen ab, es wird abgesaugt und mit sehr wenig eiskaltem Wasser und Alkohol nachgewaschen. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum kann man noch etwas mehr reine Substanz gewinnen. Die Ausbeute ist nicht besonders gut, sie beträgt nur 50—60 Proz. der Theorie. Auch durch nochmaliges Sättigen der eingeengten Mutterlauge mit Jodwasserstoff und erneutes 6stündiges Erhitzen wird sie nicht verbessert. Nach völligem Eindampfen der Mutter-

Digitized by Google

lauge konnte gelegentlich ein bei 130—131° schmelzendes Jodid in geringer Menge isoliert werden (Jodhydrat des γ-Äthylpiperidins?). Es wurde auch der Versuch gemacht, die Mutterlaugen des Jodhydrats direkt auf Chinuclidin zu verarbeiten, indem die nicht mehr krystallisierenden Anteile mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann 1 Stunde lang rückfließend gekocht wurden. Dann wurde, wie unten ausführlich beschrieben ist, mit Wasserdampf destilliert und im Destillat das Pikrat ausgefällt. Es ergaben sich 2—3 g Pikrat, aber das so gewonnene Pikrat hatte merkwürdigerweise einen 8° höheren Schmelzpunkt als das reine Chinuclidinpikrat, es schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 283—284° statt bei 275—276° (vgl. unten). Außerdem ist es sehr wesentlich schwerer löslich in Alkohol. Wurde das höher schmelzende Pikrat auf freies Chinuclidin verarbeitet, so war dieses teilweise ölig, teilweise fest. Die Natur des höher schmelzenden Pikrats wurde nicht klargestellt.

Das in oben beschriebener Weise dargestellte *Jodhydrat* ist in Äther, Benzol und Essigester sehr schwer löslich, leicht dagegen in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton. Aus kochendem Alkohol mit Essigester gefällt, krystallisiert es in schönen farblosen Nadeln.

0,1208 g gaben 0,1544 AgJ.

Ber. für $C_7H_{14}NJ.HJ$ (366,97)	Gef.
J 69,17	69,09

Das Jodhydrat bräunt sich bei 186° und schmilzt bei 190—191° (L. u. St.: 158—159°).

Pikrat des Chinuclidins.

7,3 g γ-Piperidyläthyljodidjodhydrat werden in 450 ccm Wasser gelöst, 41 ccm n-Natronlauge (statt der für 2 Mol berechneten 40 ccm) zugegeben und mit Wasser auf 730 ccm verdünnt. Die beim Zusatz der Natronlauge ausgefallene Jodbase geht hierbei schon in

Digitized by Google

der Kälte fast vollkommen in Lösung. Man erhitzt $1^1/_2$ Stunden am Steigrohr auf 60—70°. Titrimetrisch kann man leicht verfolgen, daß nach dieser Zeit die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, indem nahezu alle Natronlauge verbraucht und fast die Gesamtmenge der dann noch vorhandenen Base mit Wasserdampf flüchtig ist. Verwendung von mehr Natronlauge verbessert die Ausbeuten nicht, Kochen mit methylalkoholischem Kali ist unvorteilhaft. Nach beendeter Umsetzung wird so lange mit Wasserdampf destilliert, als die übergehenden Tropfen gegen Lackmus alkalisch reagieren (800 bis 1000 ccm). Das Destillat wird mit einer wäßrigen, heiß gesättigten Pikrinsäurelösung im geringen Überschuß versetzt. Nach dem Erkalten wird das Pikrat abgesaugt. die Mutterlauge auf $^1/_5$ eingeengt und nochmals krystallisieren gelassen. Die Ausbeute beträgt 5 g (70 Proz.) vom Schmelzp. 275—276° [Stietzel: 213—215°[1])]. Zur Analyse wird aus Alkohol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht mehr.

0,1333 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

Ber. für $C_7H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$ (340,2)	Gef.
N 16,50	16,71

Das Pikrat löst sich in 35—40 Teilen kochendem Alkohol und krystallisiert daraus, ebenso wie aus Wasser, in feinen hellgelben Nadeln. Beim Schmelzen zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung nach vorhergehendem Sintern und Dunkelfärbung.

Die schon erwähnte starke Abweichung im Schmelzpunkt des Pikrats und die unten beschriebenen Unterschiede in den Eigenschaften des Chinuclidins selbst veranlaßten uns, die Darstellung des Chinuclidinpikrates auch auf dem von Löffler und Stietzel angegebenen Wege zu versuchen, obwohl diese Autoren nur eine Ausbeute von 10 Proz. erzielten. Wir erhielten das gleiche Pikrat vom Schmelzp. 275—276° und in ähnlich guter Ausbeute, wie oben beschrieben:

[1]) Dissertation, Breslau 1908, S. 45.

Digitized by Google

1 g Jodhydrat wurde in 15 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit 1,5 ccm konzentrierter Sodalösung versetzt. Die ausgefallene Base wurde unter Zugabe von noch mehr Soda wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, jeder einzelne Auszug mit entwässertem Natriumsulfat kräftig durchgeschüttelt und sofort wieder davon abgegossen. Die ätherische Lösung trübte sich nach ganz kurzer Zeit, es erfolgte teils flockige, teils ölige Abscheidung; letztere wurde beim Stehen über Nacht ebenfalls fest. Bei einem andern Versuch, bei dem allerdings nicht mit Natriumsulfat getrocknet war, hatten sich neben Öl schöne Nadeln und Platten abgeschieden. Nachdem die überstehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde sie abgesaugt und eingedampft; sie hinterließ keinen Rückstand. Die Ausscheidung ist bis auf eine geringe Trübung in wenig heißem Alkohol löslich und kommt daraus in derben farblosen Krystallen wieder heraus, die sich um 300° dunkel färben und bei 325—330° unter Zersetzung schmelzen. Im ganzen wurden etwa 0,5 g erhalten. Eine Probe davon gab mit Pikrinsäure sofort ein gut kristallisiertes Pikrat vom Schmelzp. 274—275°.

Zur Darstellung des freien

Chinuclidins

werden 9 g Pikrat, fein gepulvert, im Scheidetrichter mit 35 ccm 15prozentiger Salzsäure gut durchgeschüttelt, die Pikrinsäure in 15 ccm Nitrobenzol aufgenommen und dann noch dreimal mit je 25 ccm Äther extrahiert. Die Auszüge werden mit 15 ccm verdünnter Salzsäure, diese wieder mit 15 ccm Äther gewaschen und die salzsaure Lösung dann mit der Hauptmenge vereinigt. Die nur ganz schwach gelblich gefärbte salzsaure Flüssigkeit wird in eine lange schmale Standflasche gefüllt, gut abgekühlt, mit 30 ccm Äther überschichtet und unter dauernder Kühlung nach und nach mit festem Ätzkali bis zur Sättigung versetzt. Das sich reichlich abscheidende Chlorkalium bildet beim Schütteln mit Äther leicht eine

Digitized by Google

sehr lästige Emulsion. Deshalb empfiehlt es sich, nur sehr vorsichtig zu schütteln oder mit einem Glasstabe umzurühren und dann den Äther abzupipettieren. Da sich das Chinuclidin an der Oberfläche ausscheidet und außerdem in Äther sehr leicht löslich ist, so genügt 4—5maliges Ausziehen, um alles Chinuclidin in die Ätherlösung überzuführen. Die etwas trüben Ätherauszüge werden mit Ätzkali getrocknet.

Überschichtet man die salzsaure Lösung nicht wie oben mit Äther, sondern verjagt vor Zusatz des Kalis die von der Entfernung der Pikrinsäure her noch vorhandenen geringen Äthermengen auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Chinuclidin zunächst in Öltröpfchen an der Oberfläche ab, die beim weiteren Zusatz von Kali zu einer wachsartigen Masse erstarren.

Die ätherische Lösung des Chinuclidins wird bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft. Zur möglichst vollkommenen Vertreibung des Äthers taucht man zuletzt für ein paar Minuten den unteren Teil des Kolbens in Wasser von 40—50°. Schon dabei tritt geringe Sublimation ein, der kühlere Teil des Kolbens bedeckt sich mit Krystallen. Unten bleibt ein schwach braun gefärbter fester Rückstand. Es läßt sich nicht vermeiden, daß beim Abdestillieren des Äthers ein Teil des Chinuclidins sich mit den Ätherdämpfen verflüchtigt; man fängt daher das Destillat in mit Kohlensäure-Äthergemisch gekühlten Vorlagen auf. Daraus werden 2 g Chinuclidinpikrat zurückgewonnen.

Zur Sublimation des Chinuclidins benutzt man folgenden Apparat: Auf den Rundkolben, in dem sich das Chinuclidin befindet, setzt man mit einem Gummistopfen ein 20 cm langes, 1 cm weites, beiderseits mit Glasstöpseln verschließbares Rohr. Auf dieses Rohr wird als Kühlgefäß eine weithalsige, abgesprengte Flasche, den Hals nach unten, mit Hilfe eines Korkstopfens aufgeschoben. Von dem Rohr führt eine Glasrohrverbindung zu zwei mit Kohlensäure-Äthergemisch gekühlten Vorlagen

Digitized by Google

und dann zur Saugpumpe. Nachdem das Kühlgefäß mit Eiswasser gefüllt ist, evakuiert man, taucht dann den Kolben mit dem Chinuclidin in Wasser von 80—90° vollkommen ein und hält das Bad $1^1/_2$ Stunden auf seiner Temperatur. Nach dieser Zeit hat sich das Chinuclidin in wasserklaren, fest anhaftenden Krystallen in dem mit Eiswasser gekühlten Teil des Rohrs abgeschieden (1,6 g). In dem Kolben bleibt eine ganz geringe Menge eines braunen, voluminösen, hygroskopischen Rückstands. An der Kolbenwand und in den mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlagen befinden sich geringe Mengen von Krystallen; sie werden mit Äther zusammengespült und in das Pikrat zurückverwandelt (1 g). Unter Berücksichtigung der im ganzen wiedergewonnenen Pikratmengen (3 g) berechnet sich die Ausbeute an reinem Chinuclidin auf über 80 Proz.

Zur Analyse diente das einmal sublimierte Präparat, nachdem es noch kurze Zeit bei 60—70 mm Druck über Ätzkali gestanden hatte.

0,0869 g gaben 0,2404 CO_2 und 0,0922 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{13}N$	Gef.
C	75,60	75,45
H	11,71	11,87

0,221 g, in 18,78 g thiophenfreiem Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,542°; 0,463 g von 1,113°.

	Ber.	Gef.	
M	111	108	111

Das Chinuclidin schmilzt im geschlossenen Röhrchen nach vorhergehendem Erweichen (154°) bei 158° und erstarrt bereits wieder nach dem Abkühlen um nur wenige Grade. In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich. Der Geruch ist scharf beißend, ammoniakalisch. Es ist außerordentlich flüchtig, bei kleinen Mengen genügt schon die Handwärme, um ein Umsublimieren zu veranlassen. Es scheiden sich dann im kälteren Teil des Rohres kreuzförmig oder rosettenartig angeordnete Stäbchen aus, die beim Liegen an der Luft rasch ihre scharfen Kanten einbüßen.

Digitized by Google

Chemisch ist es sehr widerstandsfähig: Je 50 mg wurden mit 1 ccm konz. Schwefelsäure bzw. Salpetersäure 3 Stunden auf 100° erhitzt; es ließ sich nachher fast die gesamte Menge in Form des Pikrats zurückgewinnen. Schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung wird nicht entfärbt.

Das *Platinsalz* wird erhalten, wenn man eine verdünnte wäßrige Lösung des Chinuclidins mit Platinchloridlösung fällt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt es unter Zersetzung bei 238—240°.

0,1580 g gaben 0,0485 Pt.

	Ber. für $(C_7H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$ (632)	Gef.
Pt	30,85	30,69

Das *Goldsalz* scheidet sich aus verdünnter wässriger Lösung in großen glitzernden Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 271—273° nach vorangehendem Sintern unter Zersetzung schmelzen.

0,1763 g gaben 0,0768 Au.
0,1056 g „ 0,0461 Au.

	Ber. für $C_7H_{13}N.HAuCl_4$ (451,2)	Gef.	
Au	43,71	43,56	43,66

Jodäthylat des Chinuclidins.

0,5 g Chinuclidin werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 2 g Äthyljodid versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und nach wenigen Minuten hat sich ein starker weißer Niederschlag abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ, die Mutterlauge hinterläßt nahezu keinen Rückstand. Das *Jodäthylat* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, so gut wie unlöslich dagegen in Äther und Benzol. Aus der alkoholischen Lösung fällt es beim vorsichtigem Zusatz von Äther in sehr schön ausgebildeten dünnen dreieckigen Tafeln aus. Die so gereinigte Substanz schmilzt unter schwacher Gasentwicklung bei 270—271° zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit; sie ist schwach hygroskopisch.

Zur Darstellung des *Platinsalzes* werden 0,5 g des Jodäthylats in wenig Wasser gelöst, mit Silberoxyd

Digitized by Google

1 Stunde geschüttelt, filtriert und gut ausgewaschen. Die Lösung reagiert stark alkalisch und scheidet mit Natronlauge die quartäre Base als Öl ab. Auf Zusatz von Salzsäure und Platinchloridlösung fällt das Platinsalz aus. Es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen quadratischen oder fünfeckigen Blättchen und schmilzt nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 271—272° (L. und St.: 212°).

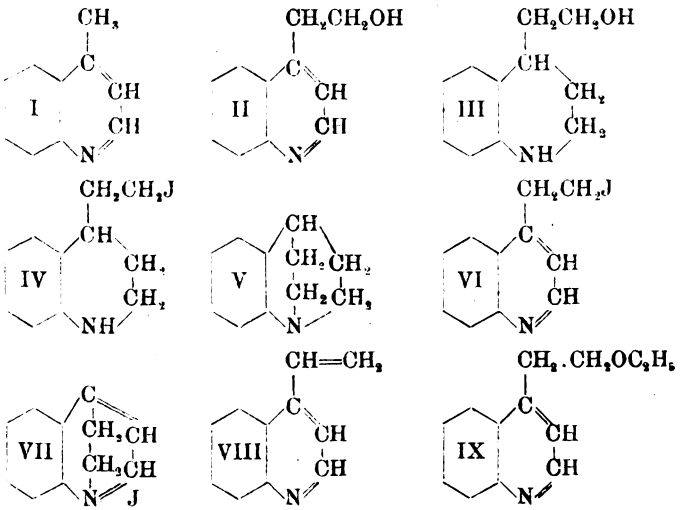
0,1671 g gaben 0,0471 Pt.

	Ber. für $(C_9H_{16}N)_2PtCl_6$ (688,1)	Gef.
Pt	28,33	28,19

II. Über Benzochinuclidin;

von *Jakob Meisenheimer, Oscar Finn* und *Wilhelm Schneider.*

Dieselbe Reihenfolge von Reaktionen, die von γ-Picolin zum Chinuclidin führen, läßt sich mit dem *γ-Methylchinolin*, dem *Lepidin* (I), durchführen. Da Lepidin, allerdings zu sehr hohem Preise, käuflich zu haben ist, so fallen die Schwierigkeiten der Beschaffung des Ausgangsmaterials, die in der voranstehenden Untersuchung so viel Mühe gemacht hatten, weg. Die Anlagerung von Formaldehyd geht nach den Angaben von W. Königs



Digitized by Google

sehr glatt, man erhält in einer Operation 25—30 Proz. Ausbeute an *γ-Chinolyläthanol* (II), ohne erhebliche Bildung lästiger und wertloser Nebenprodukte; die sterische Hinderung erschwert den Eintritt mehrerer Formaldehydreste. Reduktion zu *Tetrahydro-γ-chinolyläthanol* (III), Umwandlung in das *Jodid* (IV) und Ringschluß zum *Benzochinuclidin* (V) machen keinerlei Schwierigkeiten. Bemerkenswerterweise schmilzt das Benzochinuclidin bereits bei 68—69°, also wesentlich tiefer als das einfache Chinuclidin, während die allgemeine Regel das Gegenteil erwarten läßt: Durch Hinzutritt des Benzolkerns wird die Symmetrie des Chinuclidinmoleküls gestört und dadurch der Schmelzpunkt gedrückt.

Der Versuch, ein dem Benzochinuclidin entsprechendes, aber weniger gesättigtes Ringsystem (VII) herzustellen, wurde auch hier gemacht, mit dem gleichen Mißerfolg, wie bei dem entsprechenden Pyridinderivat. Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs war sehr mühsam und kostete viel Zeit und Material. Beim Erhitzen von *γ-Chinolyläthyljodid* (VI) für sich trat zwar lebhafte Reaktion ein, aber sie führte nicht zu analysenreinen Produkten. Glatter verläuft die Umsetzung, wenn man die jodhaltige Base in Acetonlösung mit Natronlauge kocht. Es entsteht dann in guter Ausbeute *γ-Vinylchinolin* (VIII). Dieses letztere ist nun eine sehr reaktionsfähige Substanz, deren leichte Veränderlichkeit die Aufklärung des Reaktionsverlaufes sehr erschwerte. Sie stellt eine nicht ohne Zersetzung destillierbare farblose Flüssigkeit dar, die sich schon bei gelindem Erwärmen zu einem amorphen Produkt zu polymerisieren beginnt. Beim Eindampfen mit Salzsäure verwandelt sie sich in eine krystallisierte, bei 148—149° schmelzende *dimere* Base. Die gleiche Veränderung erfolgt, wenn man das Pikrat des γ-Vinylchinolins (Schmelzp. 189—190°) mit Wasser kocht, es entsteht das bei 242—243° schmelzende Pikrat der dimolekularen Base. Kocht man γ-Vinylchinolinpikrat mit Alkohol, so erhält man wieder ein anderes Pikrat; die Vinyl-

Digitized by Google

gruppe nimmt ein Molekül Alkohol auf, es entsteht *γ-Chinolyläthyläther* (IX). Das neue Pikrat verhält sich eigentümlich beim Erhitzen. Steigert man die Temperatur rasch, so schmilzt es gegen 145°, wird aber bald wieder fest und schmilzt zum zweiten Male gegen 170°. Die Erklärung ist folgende: Der Chinolyläthyläther spaltet beim Schmelzpunkt seines Pikrats Alkohol ab und verwandelt sich dabei teils in die Vinylbase, teils in deren Polymerisationsprodukte. — Sehr auffallend ist bei diesen Reaktionen die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung; in diesem Maße findet sie sich sonst nur, wenn eine Nitrogruppe, zwei Carboxäthylgruppen und ähnliche benachbart sind.[1])

Man sieht, daß es in der Chinolinreihe ebensowenig wie in der Pyridinreihe gelingt, ein dem Chinuclidin entsprechendes ungesättigtes Ringsystem, ein „*Chinuclin*" aufzubauen. Am Modell erkennt man leicht, daß nach der Baeyerschen Spannungstheorie die Tendenz zur Bildung solcher Systeme sehr gering sein muß. Um im γ-Pyridyläthyljodid einen neuen Ringschluß herbeizuführen, müßte die vierte Valenz des γ-Kohlenstoffatoms geradezu um 180° gedreht werden. Das würde eine noch stärkere Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen bedeuten, als sie in den Acetylenen vorliegt. Acetylene sind bereits endotherm und explosiv, das „*Chinuclin*" aber würde eine noch unbeständigere Kombination von Atomen vorstellen. So ist es verständlich, daß der Ringschluß, der beim *γ-Piperidyl-* und *Tetrahydro-γ-chinolyläthyljodid* so leicht erfolgt, bei den Pyridyl- und Chinolylverbindungen ausbleibt.

Versuchsteil.

Das im Handel käufliche Lepidin war nur z. T. ohne weitere Reinigung für unsere Versuche zu gebrauchen;

[1]) Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berlin 1916, S. 958.

Digitized by Google

manchmal entstand bei der Behandlung mit Formaldehyd ein nicht trennbares Gemisch von Anlagerungsprodukten. Es zeigte sich, daß solche Präparate auf folgende Weise gut gereinigt werden können: In eine kochende Lösung von 23 g Pikrinsäure in 2 Liter Wasser läßt man tropfenweise eine Lösung von 14 g Lepidin in wenig 50-prozentiger Essigsäure hinzufließen. Das Lepidinpikrat scheidet sich sofort krystallinisch ab, es wird heiß abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen. Dies Pikrat schmilzt zwischen 210—213° und ist als vollkommen rein zu betrachten. Die aus der erkaltenden Mutterlauge sich abscheidenden Krystalle schmelzen 20—30° niedriger, sie sind schwer zu reinigen und werden verworfen. — Für die folgenden Versuche wurden nur solche Präparate von Lepidin benutzt, welche in alkoholischer Lösung direkt ein zwischen 210 und 213° schmelzendes Pikrat gaben.

Zur Darstellung des

γ-Chinolyläthanols

arbeiteten wir im allgemeinen nach der Vorschrift von W. Koenigs[1]), doch konnten wir das Verfahren etwas vereinfachen:

116 g Lepidin werden mit der gleichen Menge 20prozentiger Formaldehydlösung im Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr 9 Stunden lang im siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Das unveränderte Lepidin wird durch tagelanges Durchleiten von Wasserdampf abgetrieben (man erhält etwa 20 Liter Destillat) und der Rückstand mit im ganzen 6—7 Liter Äther häufig ausgeschüttelt. Während des Ausätherns scheidet sich das als Nebenprodukt entstehende *γ-Chinolylpropandiol* allmählich in schönen Krystallen (6 g) ab. Das Ausziehen mit Äther wird solange fortgesetzt, bis eine Probe des Ätherauszugs ein bei etwa 170° schmelzendes Pikrat liefert; die Ätherlösung enthält dann nur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2370 (1898).

Digitized by Google

noch Propandiol, dessen Pikrat nach W. Koenigs bei 170—172° schmilzt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und soweit eingeengt, daß sie in der Kälte klar bleiben. Impft man nun mit Krystallen des Propandiols, so scheiden sich bei längerem Stehen noch 3—4 g von dieser Substanz aus. Die davon abgetrennte Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen 38 g (27 Proz. der Theorie) eines schwach gelb gefärbten Sirups, der nach dem Impfen mit γ-Chinolyläthanolkrystallen über Nacht vollkommen erstarrt. Aus dem Wasserdampfdestillat können durch Ausäthern usw. etwa 80 g unverändertes Lepidin zurückgewonnen werden, so daß die Ausbeute an γ-Chinolyläthanol, berechnet auf das tatsächlich verbrauchte Lepidin, als sehr gut bezeichnet werden muß.

Stehen Impfkrystalle von γ-Chinolyläthanol nicht zur Verfügung, so kystallisiert der Sirup nur sehr schwierig. Es empfiehlt sich in diesem Falle, zunächst nach W. Koenigs das Pikrat herzustellen und dieses vollkommen zn reinigen. Zerlegt man das reine Pikrat mit Sodalösung, so krystallisiert das Äthanol nach dem Aufnehmen in Äther und Abdampfen des Lösungsmittels leichter, aber immerhin auch erst nach wochenlangem Stehen.

Für die Analyse wurde das Rohprodukt einmal aus Äther umkrystallisiert.

0,1104 g gaben 0,3089 CO_2 und 0,0646 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$ (173,1)	Gef.
C	76,26	76,09
H	6,41	6,55

Das *γ-Chinolyläthanol* ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, etwas schwerer in Amylalkohol und Toluol, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff und Äther. Aus letzeren beiden Lösungsmitteln krystallisiert es gut in weißen, ziemlich harten, würfelähnlichen Prismen vom Schmelzp. 63°. In kaltem Wasser ist es schwer, in heißem ziemlich

Digitized by Google

leicht löslich. Mit Wasserdampf ist es sehr wenig flüchtig: Als 0,2 g reines Äthanol der Dampfdestillation unterworfen wurden, ging mit den ersten 300 ccm Wasser so wenig über, daß nach dem Ausäthern usw. nur wenige Milligramm Pikrat isoliert werden konnten. Es ist auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Das *Pikrat* schmilzt, den Angaben von W. Koenigs entsprechend, bei 155—157°; es läßt sich auch aus Methyl- und Äthylalkohol gut umkrystallisieren.

Gegen heiße Salzsäure ist das Äthanol wenig beständig. Nur wenn man die salzsaure Lösung *im Vakuum* eindampft, erhält man das von W. Koenigs beschriebene, bei 146° schmelzende Chlorhydrat in reinem Zustande. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade dagegen tritt Zersetzung ein, und nach 1—2tägigem Erhitzen ist alles Äthanol zerstört. Der braune Rückstand erstarrt dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche mit Pikrinsäure ein in Wasser schwer lösliches, bei etwa 230° schmelzendes Pikrat liefert. Es ist identisch mit dem unten beschriebenen Pikrat des *dimeren γ-Vinylchinolins.*

γ-Chinolyläthyljodid.

10 g krystallisiertes γ-Chinolyläthanol (Rohprodukt) werden im Rundkolben mit eingeschliffenem Steigrohr unter Kühlung mit 100 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96), vermischt und nach Zugabe von 4 g rotem Phosphor allmählich im Laufe einer halben Stunde auf 95° erhitzt. Das langsame Anheizen ist erforderlich, weil sonst Jodwasserstoffsäure entweicht. Nachher erwärmt man weitere $5^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das *Jodhydrat des γ-Chinolyläthyljodids* in prächtigen gelben sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 173° aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man zweckmäßig einige Tage in der Kälte stehen, gießt dann die Mutterlauge möglichst vollständig von der Krystallkruste ab und wäscht mit wenig eiskaltem Wasser, schließlich etwas Alkohol und Äther nach. Man

Digitized by Google

erhält, einschließlich 1,5 g unverbrauchtem Phosphor, 20—21 g Ausbeute, also rund 80 Proz. der Theorie. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser sehr geringe Mengen unreinerer Krystalle aus. — Erhitzt man das Äthanol mit der Jodwasserstoffsäure nicht im Wasserbade, sondern ebensolange im Einschmelzrohr auf 140°, so erfolgt beim Erkalten keine Krystallisation mehr; andrerseits tritt beim Stehenlassen in der Kälte innerhalb 20 Stunden merkbare Umsetzung nicht ein.

Zur Analyse wurde wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,2028 g gaben 0,2314 AgJ.
0,1160 g „ 3,8 ccm Stickgas bei 24,5° und 749,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NJ_2$ (411)	Gef.
N	3,42	3,71
J	61,78	61;68

Ein Versuch, durch eine Titration den Gehalt an ionisierbarem Jod festzustellen, ergab einen zu hohen Wert:

0,1105 g, in kaltem Wasser gelöst und mit 3 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt, verbrauchten 3,29 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NJ_2$ (411)	Gaf.
J	30,89	37,80

Es wird also nicht nur das ionisierbare, sondern auch ein Teil des organisch gebundenen Jods ausgefällt.

Das Jodhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser und Alkohol viel leichter löslich. Es läßt sich aus Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bei einiger Vorsicht, d.h. bei kurzem Erwärmen, gut umkrystallisieren, bei längerem Kochen dagegen tritt Zersetzung ein. Wäßrige Lösungen sind farblos, alkoholische stark gelb gefärbt. Bei halbstündigem Kochen der wäßrigen Lösung färbt diese sich allmählich gelb und wird dann beim Erkalten dunkelbraun und trübe. Bei längerem Stehen scheidet sich mehr als die Hälfte des angewandten Gewichts in roten jodhaltigen Flocken aus (vielleicht ein Perjodid?). Aus dem klaren Filtrat davon fällt mit

Digitized by Google

Pikrinsäure in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. das Pikrat des *dimolekularen γ-Vinylchinolins* ziemlich unrein (Schmelzpunkt roh zwischen 205—220°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 229°). In ganz reinem und trockenem Zustande ist das Jodhydrat recht beständig. Eine kleine Probe stand 3 Wochen lang im Licht an der Luft, teilweise im direkten Sonnenlicht, und änderte dabei weder Gewicht noch Schmelzpunkt, nur die gelbe Farbe bekam einen orangefarbenen Ton. Haftet dagegen den Krystallen noch Jodwasserstoffsäure an, so tritt langsam Veränderung zu einer in Wasser unlöslichen Sustanz ein.

Pikrat des γ-Chinolyläthyljodids.

0,4 g reinstes umkrystallisiertes Jodhydrat werden unter vorsichtigem Erwärmen in 150 ccm Wasser gelöst, kalt mit einem geringen Überschuß 1prozentiger Pikrinsäurelösung gefällt, abgesaugt, tüchtig ausgewaschen und über Nacht im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2023 g gaben 0,0908 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{10}NJ.C_6H_3N_3O_7$	Gef.
J	24,79	24,26

Das Pikrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es läßt sich umkrystallisieren, wenn man es in die tausendfache Menge kochenden Wassers einträgt und, sobald Lösung eingetreten ist, abfiltriert. Es krystallisiert beim Erkalten in langen, schönen Nadeln vom Schmelzp. 154°.

Kocht man dagegen das Pikrat längere Zeit mit Wasser, so wird Jodwasserstoffsäure abgespalten und das Pikrat des γ-Vinylchinolins gebildet. Doch geht der Prozeß nicht besonders glatt: Beim Kochen von 2 g des jodhaltigen Pikrats mit 300—400 ccm Wasser scheidet sich allmählich ein sehr schwer lösliches, teilweise harziges Pikrat ab (0,1—0,2 g Pikrat des *dimolekularen γ-Vinylchinolins*). Filtriert man nach 2stündigem Sieden davon

ab, so scheidet sich beim Erkalten ein Pikrat vom Schmelzp. 160—165° aus, nach 4 Stunden liegt der Schmelzpunkt um 180° und wird durch weiteres Kochen nicht mehr gesteigert. Diese Krystallisation ist ziemlich reines *γ-Vinylchinolinpikrat.* Aus der Mutterlauge davon lassen sich geringe Mengen von *γ-Chinolyläthanolpikrat* gewinnen.

Noch unbeständiger als die Lösungen der Salze ist die freie Base selbst. Versetzt man die wäßrige Lösung des Jodhydrates mit der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge, so scheidet sich die Base als ölige Trübung aus. Erhitzt man mit Wasser zum Sieden, so entsteht in mäßiger Ausbeute *γ-Vinylchinolin* neben anderem. Die ätherische Lösung kann stundenlang ohne Veränderung gekocht werden; der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand dagegen verwandelt sich auf dem heißen Wasserbade fast augenblicklich in ein rotes Öl von unerquicklichen Eigenschaften.

γ-Vinylchinolin.

10 g Jodhydrat des γ-Chinolyläthyljodids (Rohprodukt, mit 0,95 g rotem Phosphor verunreinigt) werden mit 100 ccm Aceton aufgekocht und zur siedenden Flüssigkeit soviel Wasser (etwa 15 ccm) hinzugesetzt, bis Lösung eintritt. Man filtriert den Phosphor heiß ab, wäscht mit 20 ccm heißem Wasser-Aceton-Gemisch (1 : 1) nach, versetzt mit 60 ccm 15prozentiger Natronlauge und nachher noch mit soviel Wasser (90 ccm), bis eine einheitliche klare Lösung entstanden ist. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit wird bei Zugabe der Natronlauge farblos.

Nun wird eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei schwache Trübung erfolgt, und dann die entstandene Vinylbase mit Wasserdampf übergetrieben. Zuerst geht wesentlich Aceton über, nachher trübt sich das Destillat milchig. Man destilliert so lange, bis die übergehenden Tropfen wieder klar werden (600 ccm), wechselt die Vorlage und destilliert noch weiter 600—700 ccm

Digitized by Google

ab. Aus dem ersten Destillat fallen auf Zusatz einer heiß gesättigten Pikrinsäurelösung 6,1 g gut krystallisiertes Pikrat vom Schmelzp. 186—187° aus, die zweite Hälfte liefert noch 0,5 g von 2—3° niedrigerem Schmelzpunkt. Die Gesamtausbeute beträgt 75—80 Proz. der Theorie.

Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch Ausäthern und Fällen der ätherischen Lösung mit Pikrinsäure auch noch 0,5 g Pikrat vom Schmelzpunkt 175—177° gewinnen; genau untersucht wurde dieses Produkt nicht.

Das Analysenpräparat wurde aus Benzol umkrystallisiert.

0,1270 g gaben 0,2884 CO_2 und 0,0374 H_2O.
0,1216 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 19,5° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$		Gef.
C	53,09	53,34
H	3,15	8,29
N	14,59	14,53

Das Pikrat schmilzt bei 188—189°. Es krystallisiert aus viel Benzol in feinen Nädelchen, die sich zu Flöckchen vereinigen. Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet es eine allmähliche Umwandlung, indem neben etwas Harz das viel schwerer lösliche Pikrat der dimeren Base entsteht. Aus Alkoholen läst es sich nicht ohne Veränderung umkrystallisieren (vgl. unten). Wegen der Empfindlichkeit der Vinylbase gegen Alkohole kann auch die Darstellung nicht mit methylalkoholischem Kali (an Stelle des oben verwendeten Natronlauge-Aceton-Gemisches) vorgenommen werden; man erhält in diesem Falle mit dem Alkoholanlagerungsprodukt verunreinigte Präparate.

Um aus dem Pikrat die *freie Base* zu gewinnen, suspendiert man 6 g reinstes Pikrat in Wasser, versetzt mit 20 ccm 15prozentiger Natronlauge und soviel Wasser, daß alles Natriumpikrat gelöst bleibt, und schüttelt dann wiederholt mit alkoholfreiem Äther aus. Die Ätherlösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Schon dabei erfolgt teilweise Polymerisation; die stark eingeengte Lösung

Digitized by Google

ist nicht mehr klar in viel Äther löslich. Die Bildung ätherunlöslicher Flocken tritt selbst beim Abdunsten des Äthers im Vakuum ein. Zur Reinigung für die Analyse wurde der Ätherrückstand mit Dampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung wie oben getrocknet, der Äther bei Zimmertemperatur abgedunstet und der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz ist außerordentlich schwer verbrennlich.

0,2054 g gaben 0,6381 CO_2 und 0,1112 H_2O.
0,1288 g „ 9,75 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_9N$ (155,08)		Gef.
C	85,12	84,73
H	5,85	6,06
N	9,03	8,82

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man die Base als klares, schwach bräunlich gefärbtes, dickflüssiges Öl, das beim Stehen im Vakuumexsiccator immer zäher und schließlich fast fest wird. Sie ist selbst im hohen Vakuum bei 1—2 mm Druck nur zum geringen Teil unzersetzt destillierbar, die Hauptmenge wird dabei polymerisiert.

Löst man γ-Vinylchinolin[1]) in wenig verdünnter Salzsäure und versetzt mit Platinchloridlösung, so fällt das *Platinsalz* als dicker hellrötlichgelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als breite Nadeln erscheint. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 275°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1037 g gaben 0,0281 Platin.

Ber. für $(C_{11}H_9N)_2.H_2PtCl_6$		Gef.
Pt	27,07	27,09

Oxydation des γ-Vinylchinolins zu γ-Chinolincarbonsäure und Ameisensäure.

1,5 g Pikrat werden in 40 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe von 12 ccm n-Natronlauge (3 Mol)

[1]) Es wurde das analysierte Präparat verwendet.

Digitized by Google

aus einer Retorte mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (550 ccm) wird mit 8 ccm n-Schwefelsäure angesäuert und solange n-Permanganatlösung zufließen gelassen, bis die Violettfärbung 1—2 Minuten stehen bleibt (49 ccm, ber. 51,5 ccm). Der Braunstein setzt sich in einigen Stunden gut ab, man saugt davon ab und wäscht sorgfältig mit heißem Wasser aus. Von dem klaren Filtrat (900 ccm) wird die eine Hälfte zur Bestimmung der Ameisensäure verwendet, die andre auf γ-Chinolincarbonsäure verarbeitet.

Die Ameisensäurebestimmung (vgl. S. 210) ergab 0,6886 g Calomel, entsprechend 0,0672 g Ameisensäure, d. i. 76 Proz. der berechneten Menge. — Die andere Hälfte wurde auf wenige Kubikzentimeter eingeengt und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Chinolincarbonsäure auszukrystallisieren begann. Die abgeschiedene Säure wurde abgesaugt, die Mutterlauge auf 5 ccm eingedampft und nochmals krystallisieren gelassen. So wurden im ganzen 0,0973 g (bei 100° getrocknet) Chinolincarbonsäure in langen, dünnen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 248—249° gewonnen. Die Mutterlauge wurde mit Natriumacetat essigsauer gemacht und mit einigen Kubikzentimetern einer kalt gesättigten Kupferacetatlösung versetzt. Beim gelinden Erwärmen schieden sich 0,1212 g blaues Kupfersalz ab. Dieser Menge entsprechen 0,1023 g Chinolincarbonsäure, so daß im ganzen 0,1996 g = 60 Proz. der Theorie gefunden sind.

Dimolekulares γ-Vinylchinolin.

Das γ-Vinylchinolin ist, wie die obige Beschreibung zeigt, eine leicht veränderliche Substanz. Zu einem einheitlichen, krystallisierten Polymerisationsprodukt kommt man auf folgendem Wege: Man stellt aus 10 g Jodhydrat des γ-Chinolyläthyljodids γ-Vinylchinolin her und dampft das Wasserdampfdestillat ($1^1/_2$ Liter) mit 200 ccm rauchender Salzsäure ein, bis die Hauptmenge der Salzsäure wieder weggedampft ist. Den Rückstand überschichtet man im Scheidetrichter mit 200 ccm Äther, stumpft mit starker Natronlauge die überschüssige Salzsäure ab und setzt zuletzt durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Natronlauge die Base in Freiheit. Man muß dafür Sorge tragen, daß die bei jedesmaligem Zusatz von Natronlauge

Digitized by Google

sich milchig abscheidende Base durch energisches Schütteln sofort in den Äther gebracht wird, da sich sonst schmierige Klumpen bilden, die nur sehr schwer in den Äther hineingehen. Der Äther wird wiederholt erneuert. Die ätherischen Auszüge werden mit Kaliumcarbonat getrocknet, etwas eingeengt, mit Tierkohle gekocht und die dann nur noch schwach gelb gefärbte Lösung auf 2—3 ccm eingedampft. Beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich die Base rasch gut krystallisiert aus. Man gießt die braune Mutterlauge ab und wäscht mit wenig Äther nach. Die Ausbeute beträgt 1,7 g; aus der Mutterlauge lassen sich noch 0,3 g fast ebenso reiner Substanz gewinnen. Es kann leicht ein Verlust dadurch eintreten, daß schon beim Trocknen der Ätherlösung mit Kaliumcarbonat die Krystallabscheidung beginnt; es muß deshalb sehr sorgfältig nachgewaschen werden.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Äther umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1611 g gaben 0,5011 CO_2 und 0,0852 H_2O.
0,1102 g „ 8,46 ccm Stickgas bei 19° und 735 mm Druck.

	Ber. für $(C_{11}H_9N)_2$	Gef.
C	85,12	84,83
H	5,85	5,92
N	9,03	8,68

0,2167 g, in 17,66 g trocknem thiophenfreiem Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,221°; 0,3433 g von 0,335.

	Ber. für $(C_{11}H_9N)_2$	Gef.	
M	310,2	278	290

Die Substanz löst sich sehr leicht schon in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, schwerer in kaltem Essigester und am schwersten in Äther; aus diesen Lösungsmitteln kann sie gut umkrystallisiert werden. Sie krystallisiert aus erkaltendem Äther oder verdunstendem Methylalkohol in flächenreichen derben Krystallen. Sie schmilzt bei 148—149° nach vorhergehendem Erweichen zu einer klaren, farblosen

Digitized by Google

Flüssigkeit. Schwefelsaure Lösungen der Base entfärben verdünnte Kaliumpermanganatlösungen *nicht*. Gegen Lakmus reagiert sie neutral, sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und auch im Vakuum nicht destillierbar.

Dampft man die Base mit Salzsäure ein, so hinterbleibt das *Chlorhydrat* als glasiger oder krystallinischer Rückstand, der sich aus viel absolutem Alkohol umkrystallisieren läßt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 280 und 290°.

Das *Platinsalz* fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung aus der salzsauren Lösung der Base als feinpulveriger krystallisierter Niederschlag aus. Er ist in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur sehr schwer oder unlöslich und erleidet beim Erhitzen bis auf 340° keine Veränderung. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.2022 g gaben 0,0544 Pt.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2.H_2PtCl_6$ (720,0)		Gef.
Pt	27,07	26,90

Das *Pikrat* erhält man ganz rein, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sehr schöne, gelbe, dünne, biegsame Nadeln, die erst bei 242—243° nach vorangehender Dunkelfärbung schmelzen und sich zersetzen. Das Pikrat ist ganz außerordentlich schwer löslich, in siedendem Wasser oder Alkohol etwa 8—10mal so schwer als das der monomolekularen Base. Fällt man es aus wäßriger Lösung aus, so kommt es trübe und zu Klümpchen zusammengeballt heraus, beim Erwärmen aber bilden sich schöne Krystalle, ohne daß Lösung eintritt.

0,1067 g gaben 0,2087 CO_2 und 0,0338 H_2O.
0,1129 g „ 0,2219 CO_2 und 0,0335 H_2O.
0,1057 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2.2C_6H_3N_3O_7$		Gef.	
C	53,09	53,34	53,60
H	3,15	3,54	3,32
N	14,59	14,46	—

Digitized by Google

Das Pikrat entsteht auch, wenn man

1. das Jodhydrat des γ-Chinolyläthyljodids mit der 20fachen Menge Wasser $^1/_2$—1 Stunde kocht und dann mit Pikrinsäurelösung fällt,

2. das Pikrat derselben Substanz mit Wasser anhaltend kocht. In letzterem Falle ist die Ausbeute allerdings sehr schlecht, es entstehen etwa nur 5 Proz., Hauptprodukt ist das Pikrat des γ-Vinylchinolins.

In beiden Fällen haften dem Pikrat sehr hartnäckig Verunreinigungen an und es gelingt nicht, den Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisieren über 230—235° hinaus zu erhöhen.

γ-Chinolyläthyläther.

6 g γ-Vinylchinolinpikrat werden mit 600 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; schon nach 3 Stunden tritt fast klare Lösung ein. Man filtriert heiß und läßt langsam erkalten. Das neue *Pikrat* scheidet sich in breiten, glitzernden Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen werden (6,1 g). Aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen weitere 0,5 g fast ebenso reinen Materials gewonnen, so daß die Ausbeute sehr nahezu die berechnete Menge erreicht. Zur Analyse wurde es aus der 50fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert.

0,1248 g gaben 0,2427 CO_2 und 0,0416 H_2O.

Ber. für $C_{13}H_{15}ON.C_6H_3N_3O_7$ (430,2)		Gef.
C	53,00	53,04
H	4,21	3,73

Das *Pikrat* zeigt ein eigentümliches Verhalten bei der Schmelzpunktsbestimmung. Erhitzt man langsam, so beobachtet man bei etwa 140° starkes Sintern, aber erst bei 171—172° schmilzt die Substanz unter Zersetzung, steigert man die Temperatur zwischen 130 und 150° sehr rasch, so schmilzt die Probe zwischen 140 und 145° klar zusammen, wird wieder fest und schmilzt bei 171—272° zum zweiten Male.

Digitized by Google

Um festzustellen, welche Veränderung bei dem ersten Schmelzen vor sich geht, wurde wiederholt eine größere Substanzprobe, bis 1 g, 15 Minuten bis mehrere Stunden unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum auf 150 bis 155° erhizt und der Gewichtsverlust festgestellt. Er erreichte nie die für den Verlust von einem Molekül Alkohol sich berechnende Menge (10,7 Proz.), sondern im besten Falle wurde eine Abnahme von 9,2 Proz. gefunden. Die erhitzte Substanz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren (ein Teil bleibt allerdings dabei ungelöst) und schmilzt nachher, in ein auf 150° vorgewärmtes Bad getaucht, nicht, sondern erst bei 173—174° (von 163° ab Sintern). Offenbar wird beim Erhitzen des γ-Chinolyläthylätherpikrats Alkohol abgespalten und das *Pikrat des γ-Vinylchinolins* gebildet, welches aber z. T. bei der hohen Temperatur sich weiter verändert, nämlich sich polymerisiert oder verharzt. Es ist deshalb schwer zu reinigen; um einige Grade, auf 177—178°, ließ sich der Schmelzpunkt durch Wasserdampfdestillation der darin enthaltenen Base und erneute Umwandlung in das Pikrat zwar noch erhöhen, die für reinstes γ-Vinylchinolin angegebene Schmelztemperatur, 188—189°, wurde jedoch nicht erreicht.

Durch Kochen mit Methylalkohol wird das γ-Vinylchinolinpikrat ebenfalls verändert. Nach 4stündigem Sieden krystallisierten beim Erkalten breite Nadeln, die bei 167—168° unter Aufschäumen schmolzen. Näher untersucht wurde die Substanz nicht. Beim Kochen mit Aceton bleibt das γ-Vinylchinolinpikrat unverändert.

Zur Gewinnung des freien *γ-Chinolyläthyläthers* aus dem Pikrat werden 10 g des letzteren in 50 ccm Wasser suspendiert, mit 80 ccm n-Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ist erst ölig getrübt (etwa 250 ccm) und wird bald klar. Wenn eine Probe mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gibt, äthert man die übergegangene Flüssigkeit (5 Liter) erschöpfend aus, trocknet die Ätherlösung mit Pottasche und ver-

Digitized by Google

dampft den Äther. Es hinterbleiben 4 g schwach bräunlich gefärbtes Öl, welches bei 10—11 mm Druck zum größten Teil zwischen 164 und 166° überdestilliert (Ausbeute 3,4 g). Im Destillierkolben bleibt wenig brauner Rückstand, der nur noch z. T. in Äther löslich ist, das meiste scheidet sich auf Zusatz von Äther als amorphe, weiße Flocken aus.

Das Verhalten gegen schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung zeigte, daß das überdestillierte Präparat noch durch γ-Vinylchinolin verunreinigt war, und zwar die zuerst übergehenden Teile weitaus am stärksten, die letzten nur schwach. Daher wurde die Gesamtmenge in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Violettfärbung 10 Minuten stehen blieb (auf 2,73 g Base waren 10,6 ccm n-Kaliumpermanganatlösung erforderlich). Die geringen Mengen abgeschiedenen Braunsteins wurden mit schwefliger Säure hinweggenommen, die Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zum Schluß wurde wieder im Vakuum destilliert. Es blieb auch diesmal ein geringer Rückstand, der aber völlig in Äther löslich war. Die überdestillierte Substanz enthielt wiederum etwas ungesättigte Base, aber erheblich weniger als nach der ersten Destillation. Analysiert wurde die mittlere Fraktion, die bei 11—12 mm Druck bei 169—170° überging. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0,1328 g gaben 0,3767 CO_2.
0,2019 g „ 0,5707 CO_2 und 0,1376 H_2O.
0,1625 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 24° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}NO$ (201,1)	Gef.	
C	77,56	77,36	77,09
H	7,42	—	7,62
N	6,98	7,13	

Fast farblose, in Wasser mäßig lösliche Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch.

Das *Platinsalz* fällt aus heißer, verdünnt salzsaurer Lösung in schön ausgebildeten flachen goldgelben Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und

Digitized by Google

einigen Tropfen Salzsäure, rasch erhitzt, bei 183—184° unter Zersetzung schmelzen.

0,1952 g gaben 0,0469 Pt.

	Ber. für $(C_{13}H_{15}ON)_2 . H_2PtCl_6$	Gef.
Pt	24,05	24,03

Tetrahydro-γ-chinolyläthanol.

10 g γ-Chinolyläthanol werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und heiß in dickem Strahl auf 24 g fein zerschnittenes und erhitztes Natrium (etwa das Viereinhalbfache der berechneten Menge) in zwei Portionen kurz hintereinander zufließen gelassen. Die Versuchsanordnung ist genauer oben bei der Darstellung des γ-Piperidyläthanols beschrieben. Man erhält im Sieden, bis alles Natrium gelöst ist, wobei man nach und nach noch 150 ccm Alkohol zusetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, nochmals mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten alkoholisch-ätherischen Auszüge im Vakuum unter guter Kühlung der Vorlage bei 50° Badtemperatur auf 30—40 ccm eingedampft. Der trübe Rückstand wird nochmals in Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert, zuletzt unter Steigerung der Badtemperatur auf 70°. Es hinterbleibt ein brauner dickflüssiger Sirup (9,6 g), der in der Hauptsache bei 11—12 mm Druck zwischen 196 und 198° (Badtemperatur 220°) überdestilliert. Ausbeute 8,3 g gelb gefärbtes Öl; im Rückstand bleibt etwa 1 g. Auch durch nochmalige Destillation gelingt es nicht, die Base ganz farblos zu erhalten. — Leicht flüchtige basische Nebenprodukte entstehen bei der Reduktion nicht. — Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich.

0,1575 g gaben 0,4290 CO_2 und 0,1228 H_2O.
0,1821 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{15}ON$ (177,1)	Gef.
C	74,57	74,29
H	8,47	8,72
N	7,91	7,57

Digitized by Google

Das analysierte Präparat stellte eine schwach gelblichgrün gefärbte zähe Flüssigkeit von nicht besonders charakteristischem Geruch dar. Schwach schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung wird von der Base sofort und in großen Mengen reduziert. Ein krystallisiertes Pikrat oder Platindoppelsalz existiert nicht, ebensowenig wie beim γ-Piperidyläthanol. Bei Zusatz von Goldchlorid zu einer salzsauren Lösung der hydrierten Base färbt sich die Flüssigkeit rasch dunkel und es scheiden sich Flocken von metallischem Gold ab.

Jodhydrat des Tetrahydro-γ-chinolyläthyljodids.

5 g Tetrahydro-γ-chinolyläthanol werden mit 50 g rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und 2 g rotem Phosphor unter Kühlung vermischt, im Rundkolben mit eingeschliffenem Steigrohr im Verlauf einer halben Stunde angeheizt und dann noch 6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten setzt sich über dem Phosphor ein klares Öl ab, das bald erstarrt; darüber scheiden sich aus der verdünnten Lösung sehr schöne farblose derbe Krystalle aus. Nach 48stündigem Stehen im Eisschrank wird die schwach gefärbte Mutterlauge von der Krystallkruste abgegossen, der Rückstand zerdrückt, scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser und Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 11,5 g, einschließlich 1 g unveränderten roten Phosphors. — Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag ziemlich unscharf zwischen 100 und 105°; es wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet.

Benzochinuclidin.

7 g des wie oben gewonnenen Rohproduktes werden in 500 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, die wasserhelle Lösung von 0,6 g Phosphor abfiltriert und der Phosphor nochmals mit 150 ccm kochendem Wasser ausgezogen und nachgewaschen. Die Flüssigkeit versetzt man mit 35 ccm n-Natronlauge (auf 2 Mol berechnen sich 33,7 ccm) und erwärmt am Steigrohr auf 60—70°. Die

Digitized by Google

zuerst trübe Flüssigkeit wird innerhalb 10—15 Minuten fast klar und es macht sich der eigentümliche, schwach stechende Geruch des Benzochinuclidins bemerkbar. Nach $1^1/_2$stündigem Erwärmen treibt man das Chinuclidin mit Dampf über. Aus dem milchig trüben Destillat scheiden sich beim Kühlen alsbald schön glitzernde Blättchen aus. Man destilliert so lange, bis eine Probe des Destillats mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gibt (500 ccm) und äthert erschöpfend aus. Nach dem Trocknen mit Pottasche wird der Äther im Vakuum abgedampft. Das Benzochinuclidin hinterbleibt in fast farblosen großen Platten. Ausbeute 2 g (80 Proz. der Theorie); davon hatten sich 0,5 g aus den ersten 200 ccm wäßrigen Destillats krystallisiert ausgeschieden.

0,1051 g gaben 0,3195 CO_2 und 0,0797 H_2O.
0,1007 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$ (159,1)	Gef.
C	82,96	82,91
H	8,23	8,49
N	8,81	8,95

Das scharf getrocknete Benzochinuclidin schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 68—69° klar zusammen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schon in der Kälte leicht löslich und läßt sich am besten aus sehr wenig Petroläther umkrystallisieren, aus dem es in wohl ausgebildeten glimmerähnlichen Platten herauskommt. Von verdünnt schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung wird das Chinuclidin nicht angegriffen.

Das *Platinsalz* läßt sich aus der 60fachen Menge Wasser gut umkrystallisieren und erscheint daraus in derben prismatischen gelbroten Krystallen. Es beginnt bei 225° zu sintern und zersetzt sich von 230° ab unter Aufschäumen.

0,1736 g, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0465 Pt.

	Ber. für $(C_{11}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ (728)	Gef.
Pt	26,79	26,79

Digitized by Google

Das *Pikrat* ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert aus viel Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 195—196°.

Benzochinuclidinjodäthylat.

0,17 g Benzochinuclidin werden in 2 ccm Benzol gelöst und mit 0,7 g Äthyljodid versetzt. Die Lösung trübt sich bald, es scheidet sich allmählich ein weißer Krystallbrei aus. Nach 2tägigem Stehen wird abgesaugt und mit Benzol und Äther ausgewaschen. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Die Substanz läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren.

0,1178 g verbrauchten 3,66 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

	Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$	Gef.
J	40,27	39,43

Das Jodäthylat schmilzt bei 217—218°, ist in Benzol und Äther nicht, in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol mäßig löslich und krystallisiert aus heißem Alkohol in langen Nadeln. Schüttelt man die wäßrige Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so entsteht die stark alkalisch reagierende, geruchlose Lösung der freien quaternären Base.

Die vorliegende Arbeit war am Ende des Sommersemesters 1914 abgeschlossen. Die wesentlichen Ergebnisse wurden am 27. Juli 1914 in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vorgetragen. Ein sehr großer Teil der Versuche ist von Herrn Dr. W. Schneider ausgeführt worden, dem ich für seine sehr geschickte Mitarbeit zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin. Für die Beschaffung der Ausgangsmaterialien standen mir Mittel aus der Jagorstiftung in Berlin zur Verfügung, wofür ich gleichfalls meinen herzlichsten Dank ausspreche.

(Geschlossen den 8. April 1920.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Dehydroxydation der Aldehyde.[1]) Mechanismus ihrer Oxydation;

von *Erich Müller.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingelaufen am 20. Januar 1920.)

In der Zeitschrift für Elektrochemie[2]) berichtete ich mit F. Hochstetter über die anodische Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd in alkalischer Lösung. Der Vorgang, dem diese Wasserstoffentwicklung beim Formaldehyd an Kupferanoden zu verdanken ist, spielte sich bei einem Anodenpotential ab, welches sehr unedel war: indem dieses während der Elektrolyse allmählich anstieg, machte jener Vorgang einem anderen Platz, der ohne Wasserstoffentwicklung verlief, wodurch es unmöglich wurde, ihn auf längere Zeit aufrecht zu erhalten und näher zu studieren.

Die Bemühungen waren infolgedessen darauf gerichtet, das Anodenpotential tief zu halten, was durch überlagerten Wechselstrom gelang. Einfacher zum Ziele führte aber die Verwendung einer besonders präparierten Kupferelektrode. Ein Kupferblech wurde mit Kupferchlorür überschmolzen und kathodisch in Natronlauge reduziert.

Mit einer solchen Anode war es möglich, Elektrolysen über längere Zeit durchzuführen, bei denen jener Vorgang ausschließlich stattfand und der Wasserstoff an der Anode in derselben Menge entwickelt wurde, wie an der Kathode; man hat eine Zelle, in der ausschließlich und quantitativ für 1 F 2 Äquivalente Wasserstoff entstehen.

[1]) Z. T. nach Versuchen der Herren Hochstetter und Berthelen in ihren Dissertationen, Dresden 1919.

[2]) 1914, Nr. 12, S. 367.

Digitized by Google

Als Beispiel diene folgender Versuch.

Versuch 1.

Kathode: Pt-Blech in Tonzelle.

Anode: Cu-Blech 15 qcm mit CuCl überschmolzen und reduziert.

Anolyt: 60 ccm 4n-NaOH + 20 ccm H_2O + 40 ccm H_2CO (35prozentig).

Katholyt: 2n-NaOH.

$t = 15°$ C. $i = 0{,}1$ Amp. $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.[1])	Waserstoff-entwicklung
1	− 1,02	quantitativ wie an Kathode
15	− 1,02	
180	− 0,96	
300	− 0,90	

Ebenso glatt verläuft der Vorgang auch an einem mit geschmolzenem Chlorsilber überzogenen und darauf in Natronlauge kathodisch reduziertem Silberblech.

Versuch 2.

Anode: Ag-Blech 15 qcm mit AgCl überschmolzen und reduziert.

Anolyt: 140 ccm 2n-NaOH + 20 ccm Formaldehyd (35prozentig).

Kathodische Verhältnisse stets wie in Versuch 1.

$t = 2°$ C. $i = 0{,}1$ Amp. $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,964	—	—
10	− 0,946	6,0	6,0
20	− 0,942	12,2	12,2
30	− 0,940	19,0	19,0
40	− 0,940	25,0	25,0
50	− 0,940	38,0	38,0
75	− 0,932	47,8	47,8
95	− 0,934	60,6	60,8
110	− 0,934	67,0	67,4
145	− 0,932	89,4	89,9

[1]) Hg/Hg_2Cl_2/n.-KCl.

Digitized by Google

Versuch 3.

Anolyt: 140 ccm 1 n-NaOH + 20 ccm Formaldehyd.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,844	—	—
5	− 0,820	3,0	3,0
15	− 0,812	8,9	9,8
25	− 0,808	13,6	14,2
35	− 0,804	19,4	20,2
45	− 0,800	24,6	26,0
60	− 0,800	33,5	35,6
80	− 0,796	46,6	49,2
120	− 0,796	71,0	74,8
150	− 0,792	88,0	92,8

Versuch 4.

Anolyt: 140 ccm $^n/_2$-NaOH + 20 ccm Formaldehyd.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,784	—	—
5	− 0,720	2,4	2,4
10	− 0,710	5,0	5,0
20	− 0,686	9,6	11,4
30	− 0,672	14,8	18,2
40	− 0,664	17,2	24,0
50	− 0,660	20,8	30,0
70	− 0,658	29,0	41,6
90	− 0,654	38,0	54,0

Nach den ersten Versuchsergebnissen wurde angenommen, daß der Formaldehyd in alkalischer Lösung H_2CO_2''-Ionen bildet nach

1) $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!O + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \rightleftarrows 2H^{\cdot} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O'\\O'\end{matrix}$

und daß diese an der Anode nach

2) $$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O'\\O'\end{matrix} + 2F = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!\lessdot\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

Digitized by Google

Versuch 5.

i = 0,2 Amp. D_A = 0,013 Amp./qcm.

Anolyt: 140 ccm 2n-NaOH + 20 ccm Formaldehyd.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,888	—	—
5	− 0,866	4,8	4,8
10	− 0,856	12,8	12,8
15	− 0,850	19,8	19,8
20	− 0,846	25,8	26,2
40	− 0,840	52,8	53,6
60	− 0,838	81,2	82,2

Versuch 6.

i = 0,3 Amp. D_A = 0,018 Amp./qcm.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,836	—	—
5	− 0,784	12,6	12,6
10	− 0,778	22,4	22,6
15	− 0,772	34,8	35,2
20	− 0,768	43,8	44,8
30	− 0,780	65,6	67,6
40	− 0,774	82,6	85,5

entladen würden und nach

3) $$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = H_2 + CO_2$$

zerfielen.

Es zeigte sich aber, daß bei der Elektrolyse keine Kohlensäure, sondern Ameisensäure gebildet wird. Dem tragen die durch folgende Gleichungen ausgedrückten Vorgänge Rechnung.

4) $$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O' \\ OH \end{matrix} + H^{\cdot},$$

Digitized by Google

5) $$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O' \\ OH \end{matrix} + F = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} = H + H\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

$$H + H = H_2 .$$

Fichter[1]) bemerkt zu der von mir beobachteten anodischen Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Formaldehyd in alkalischer Lösung an Kupferanoden: „Der Versuch erledigt sich ohne weiteres durch die Tatsache, daß nach O. Loew[2]) Formaldehyd mit Natronlauge bei Gegenwart von Cuprooxyd nach $CH_2O + NaOH = HCOONa + H_2$ in Formiat übergeht unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Der Versuch von Erich Müller und F. Hochstetter ist die elektrochemische Parallele zu dieser originellen katalytischen Reaktion, die Loew auf einen Schwingungszustand des durch Reduktion entstehenden fein verteilten Kupfers zurückführt."

Wenn es sich bei der anodischen Wasserstoffentwicklung um eine katalytische Zersetzung des Formaldehyds handelte, so wäre nicht einzusehen, wieso eine quantitative Beziehung zwischen dem entwickelten Wasserstoff und der geflossenen Strommenge bestehen sollte. Da nach Loew das bei der Reduktion des Cu_2O gebildete fein verteilte Cu der Katalysator sein soll, so wären an der Kupferanode die Bedingungen zur Wasserstoffentwicklung schon ohne Strom gegeben. Ganz abgesehen davon entstammt aber die von Loew beobachtete Wasserstoffentwicklung im wesentlichen gar nicht der katalytischen Wirkung des Cu, sondern der oxydativen des Oxydulsauerstoffs, und insofern handelt es sich allerdings um eine chemische Parallele zu dem von mir gefundenen elektrochemischen Vorgang.

Es ließ sich zeigen, daß der Formaldehyd in alkalischer Lösung nicht nur durch den elektrischen Strom, sondern auch durch Einwirkung rein chemischer Oxydationsmittel Wasserstoff entwickelt.

---

[1]) Helvetica Chimica Acta vom 21. II. 1918.

[2]) O. Loew, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 144 (1887).

Digitized by Google

Einwirkung von CuO, Cu_2O *und* Cu *auf alkalische Formaldehydlösungen.*

Wenn die Einwirkung z. B. von CuO auf den Formaldehyd wie bei der Elektrolyse ein Oxydationsvorgang ist, der nach der Gleichung

6) $$2H_2CO + H_2O + CuO = 2HCOOH + H_2 + Cu$$

verläuft, so müßte für eine bestimmte Menge CuO eine dieser Gleichung entsprechende Menge Wasserstoff und Ameisensäure entstehen. Da nun der Formaldehyd an sich schon in alkalischer Lösung unter Bildung von Alkohol und Säure der Cannizzaroschen Reaktion unterliegt, so konnte die Bestimmung der Ameisensäure nur dann einen Aufschluß darüber geben, ob ein der Gleichung 6) entsprechender Vorgang stattfindet, wenn jene Disproportionierung möglichst zurückgedrängt wurde. Besondere Versuche ergaben, daß die Cannizzarosche Reaktion bei 0° sehr langsam verläuft, weshalb bei niederer Temperatur gearbeitet wurde. Ferner wurde die Formaldehydlösung nach und nach zu der Natronlauge und dem Oxyd zufließen gelassen. Die Reaktion spielte sich in einem verschlossenen Kolben mit Gasentbindungsrohr unter Rührung mit einem durch Motor getriebenen Glasrührer ab; die entwickelten Gase wurden aufgefangen und gemessen. Nach beendigter Gasentwicklung wurde ein aliquoter Teil der Reaktionsflüssigkeit titriert und aus dem Rückgang des Titers der verwendeten NaOH die gebildete Ameisensäure gefunden.

In der Tabelle 1 geben die ersten Versuche 7—9 zunächst einen Aufschluß über die durch die Cannizzarosche Reaktion allein in einer bestimmten Zeit unter analogen Versuchsbedingungen entstandenen Mengen Ameisensäure. Dann folgen die Versuche 10—13 bei Gegenwart von Kupferoxyd.

Bei ihnen sieht man zunächst, daß die entwickelten Wasserstoffmengen quantitativ den nach Gleichung 6) für das angewandte CuO geforderten, unter Theorie

Tabelle 1.

Einwirkung von CuO auf alkalische Formaldehydlösung.

Vers.-Nr.	Gemischt: ccm NaOH	Gemischt: ccm Aldehyd	g CuO	Temp.	Zufluß-dauer	Liter H_2	Theorie	g Ameisen-säure	Theorie	Beginn d. Gasentw. nach
7	50 10,6 n.	50	0	0° C	3 Std.	—	—	1,7	—	—
8	140 3 n.	70	0	0° „	6 1/2 „	—	—	0,3	—	—
9	140 3 n.	70	0	13° „	3 „	—	—	0,7	—	—
10	50 10,6 n.	50	10	0° „	1 1/3 „	2,81	2,80	19,2	11,6	10 Min.
11	50 10,6 n.	50	5	0° „	1 1/2 „	1,40	1,40	16,8	5,8	10 „
12	70 4,5 n.	40	10	0° „	1 1/4 „	2,80	2,80	14,5	11,6	10 „
13	50 1 n.	40	2	0° „	2 „	0,54	0,56	2,3	2,3	30 „

Tabelle 2

Einwirkung von Cu_2O auf alkalische Formaldehydlösung.

Vers.-Nr.	Gemischt: ccm NaOH	Gemischt: ccm Aldehyd	g Cu_2O	Temp.	Zufluß-dauer	Liter H_2	Theorie	g Ameisen-säure	Beginn d. Gasentw. nach
14	50 10,1 n.	50	4	20° C	2 Std.	0,59	0,63	15,6	30 Min.
15	50 10,1 n.	100	2 + 50 ccm H_2O	20° „	2 „	0,22	0,32	22,9	30 „

Digitized by Google

stehenden, entsprechen. Die gebildete Menge Ameisensäure ist dagegen nur bei Versuch 13 gleich der theoretischen, weil hier infolge der geringen Konzentration der Lauge und wegen besonderer Versuchsanstellung die Cannizzarosche Reaktion ganz in den Hintergrund gedrängt wurde. Bei sämtlichen anderen Versuchen dagegen ist sie bei weitem größer. In Versuch 10 z. B. sind 19,2 statt 11,6 g, also 7,6 g zuviel gebildet worden; der Versuch dauerte 1,3 Stunden. Da nun nach Versuch 7 durch die Cannizzarosche Reaktion unter denselben Umständen nach 3 Stunden nur 1,7 g entstanden sind, so muß diese Reaktion durch die Gegenwart von Kupfer ganz bedeutend beschleunigt worden sein. Darauf weisen auch die Versuche 11—13 und spätere unzweideutig hin.

Trotz dieses Hineinspielens der Cannizzaroschen Reaktion können diese Resultate als eine Bestätigung der Gleichung 6) angesehen werden. Versuch 13, bei dem auch die gebildete Ameisensäure genau dieser Gleichung 6) entspricht, wurde in besonderer Weise angestellt, indem aus 2 Büretten gleichzeitig 50 ccm n.-NaOH und 40 ccm Formaldehydlösung zu 2 g CuO tropften.

In allen Fällen zeigte die Analyse, daß das CuO vollständig in metallisches Cu umgewandelt worden war.

Etwas anders verläuft die Einwirkung des Oxyduls auf die alkalische Formaldehydlösung. Das Cu_2O wurde folgendermaßen hergestellt. Eine Lösung von 140 g krystallinisches $CuSO_4$ in 2 Liter H_2O wurden mit einer solchen von 700 g Seignettesalz und 200 g NaOH in 2 Liter Wasser gemischt, hierzu eine Lösung von 200 g Milchzucker in $^1/_2$ Liter Wasser gegeben und unter häufigem Schütteln $1\,^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Das rote Oxydul wurde nach dem Absaugen bis zum Verschwinden der Alkalität mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Der Analyse nach war es frei von metallischem Kupfer und von CuO.

Bei 0° wirkte dieses Produkt auf alkalische Aldehydlösung nicht unter Wasserstoffentwicklung ein. Die Versuche der Tabelle 2 wurden deshalb bei 20° angestellt. Auch hier wurden die Lösungen der NaOH und des Formaldehydes wie bei Versuch 13 aus getrennten Büretten gleichzeitig zum Oxydul fließen gelassen. (Siehe Tabelle 2.)

Man sieht, daß die Wasserstoffentwicklung hinter der zurückbleibt, die nach der Gleichung:

7) $$2H_2CO + H_2O + Cu_2O = 2HCOOH + H_2O + 2Cu$$

gebildet werden sollte. Der Grund ist der, daß die Reaktion erst nach $^1/_2$ Stunde beginnt und auch langsam verläuft, so daß der Aldehyd durch die Cannizzarosche Reaktion schneller verschwindet, als er der Dehydroxydation unterliegt. In der Tat konnte auch festgestellt werden, daß das Cu_2O nicht vollständig in Cu verwandelt worden war. Die Berücksichtigung dieses Umstandes deutete sogar darauf hin, daß die entwickelte Wasserstoffmenge größer sei als dem Oxydulsauerstoff entsprach. Dieses schien auf eine nebenherlaufende Wasserstoffkatalyse, durch Cu bewirkt, hinzudeuten und veranlaßte, weiter die Einwirkung von metallischem Cu auf alkalische Formaldehydlösung zu untersuchen. Letztere wurde wieder zu dem in NaOH befindlichen Metallpulver fließen gelassen. Zwei verschieden hergestellte Cu-Pulver kamen zur Verwendung.

1. das bei Versuch 10 nach beendeter Reaktion verbliebene, analysierte Produkt (kalt reduziert),

2. eines, welches durch Behandeln von fein gepulvertem $Cu(OH)_2$ in der Hitze mit H_2 erhalten wurde (heiß reduziert). (Siehe Tabelle 3.)

Wenn auch das reduzierte Cu Spuren von Oxyd enthalten mag, so sind die entwickelten Gasmengen doch zu groß, als daß sie allein einer oxydativen Einwirkung desselben zugeschrieben werden könnten und es folgt daß unter dem Einfluß von metallischem Cu eine schwache

Digitized by Google

Wasserstoffkatalyse bewerkstelligt wird. Auch hier erkennt man aus den großen Mengen gebildeter Ameisensäure, daß die Cannizzarosche Reaktion durch das Cu stark beschleunigt wird. Das kalt reduzierte Cu begünstigt sowohl die Cannizzarosche Reaktion als auch die Wasserstoffkatalyse mehr als das heißreduzierte, offenbar wegen seiner größeren Oberfläche. Die Wasserstoffkatalyse hört auf, wenn aller Formaldehyd der Cannizzaroschen Reaktion anheimgefallen ist.

Loew sprach die bei Einwirkung von Cu_2O auf Formaldehyd beobachtete Reaktion als katalytische des Kupfers an, ohne sich davon zu überzeugen, ob das metallische Cu zur gleichen Reaktion befähigt sei, wohl weil er nicht auf den Gedanken kam, daß durch einen Oxydationsvorgang Wasserstoff entstehe.

Nach den Ergebnissen der Elektrolyse erscheint dies aber ohne weiteres verständlich. Denn die positive Ladung, welche

Tabelle 3.

Einwirkung von met. Cu auf alkalische Formaldehydlösung.

Vers.-Nr.	Gemischt: ccm NaOH	ccm Aldehyd	g Cu	Temp.	Zufluß-dauer	Liter H_2	Ameisensäure geb. g	Beginn der Gasentw. nach
16	50 10,6 n.	50	2 kalt red.	0° C	4½ Std.	0,11	12,0	2 Min.
17	70 4,3 n.	40	2 „ „	0° „	5½ „	0,10	10,4	1 „
18	100 15,1 n.	50	2 „ „	0° „	5 „	0,19	14,7	1 „
19	70 4,3 n.	40	4 „ „	0° „	5½ „	0,14	10,5	½ „
20	70 4,3 n.	40	2 heiß „	0° „	5½ „	0,03	1,2	2 „
21	70 4,3 n.	40	2 „ „	19° „	5½ „	0,002	6,1	10 „

der Vorgang

8) $$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + F = H\!-\!C\!\ll\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + H$$

an der Anode braucht, kann ihm auch durch ein Kation geliefert werden:

9) $$2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + Cu^{\cdot\cdot} = 2H\!-\!C\!\ll\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + H_2 + Cu$$

oder prinzipiell durch jedes chemische Oxydationsmittel.

In der Tat tritt auch bei der Einwirkung von Silberoxyd auf alkalische Formaldehydlösungen kräftige Wasserstoffentwicklung auf. Sie ist beendet, wenn das Oxyd zu Silber reduziert ist. Hier ist aber der entwickelte Wasserstoff geringer als dem Oxydsauerstoff entspricht, ein Zeichen, daß die Oxydation noch in anderer Richtung verläuft. (Siehe Tabelle 4 S. 254.) Auch fand ich, daß noch andere Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium und Persulfat, in alkalischen Formaldehydlösungen Wasserstoffentwicklung hervorrufen. Für Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd wurde das schon von anderer Seite festgestellt.[1])

Es war interessant, zu erfahren, wie sich andere Aldehyde gegen oxydative Einflüsse unter den gleichen Bedingungen verhalten würden. Die am Formaldehyd beobachtete Reaktion hatte eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kolbeschen Synthese, wie eine Nebeneinanderstellung folgender Gleichungen zeigt:

10) $$\begin{matrix}CH_3COO'\\CH_3COO'\end{matrix} + 2F = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}.$$

11) $$\begin{matrix}HCHOHO'\\HCHOHO'\end{matrix} + 2F = \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix} + \begin{matrix}HCOOH\\HCOOH\end{matrix}.$$

Ich vermutete deshalb, daß z. B. beim Acetaldehyd folgende Reaktion zu verwirklichen sei:

12) $$\begin{matrix}CH_3CHOHO'\\CH_3CHOHO'\end{matrix} + 2F = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}HCOOH\\HCOOH\end{matrix}.$$

[1]) Geisow, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 515 (1904). C. Allan, Seyford, Journ. Americ. Soc. **29**, 1227 (1907).

Digitized by Google

Zunächst zeigte sich, daß bei der Elektrolyse von Acetaldehyd in alkalischer Lösung an Cu-Anoden kein brennbares Gas auftrat. Dagegen traf dieses bei Verwendung der präparierten Silberelektrode zu. Das entwickelte Gas war aber kein Kohlenwasserstoff, sondern Wasserstoff. Es gelang aber nicht, die wasserstoffentwickelnde Reaktion zu einer quantitativen zu machen, so daß der anodisch entwickelte Wasserstoff stets hinter dem kathodischen zurückblieb.

Versuch 22.

Kathode: Pt-Blech in Tonzelle.
Anode: Ag-Blech 15 qcm mit AgCl überzogen, reduziert.
Anolyt: 140 ccm 2n.-NaOH + 20 ccm Acetaldehyd.
Katholyt: 2n-NaOH.

$t = 2°$ C. $i = 0{,}1$ Amp. $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	— 0,730	—	—
10	— 0,730	5,0	5,0
20	— 0,714	10,0	14,9
30	— 0,712	14,4	21,6
40	— 0,706	18,8	28,0
50	— 0,700	23,2	34,8
60	— 0,690	28,8	41,7
75	— 0,676	37,2	53,0
90	— 0,662	44,6	62,6
100	— 0,656	49,6	69,6
110	— 0,646	54,2	76,0
130	— 0,640	64,2	89,8
140	— 0,636	69,6	96,6

Beim Benzaldehyd, der weiter zur Untersuchung herangezogen wurde, lagen die Verhältnisse qualitativ ebenso wie beim Formaldehyd und Acetaldehyd, nur daß der wasserstoffentwickelnde Vorgang einen noch kleineren Teil des Stromes für sich in Anspruch nahm. Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser wurde wäßriger

Alkohol benutzt. Bei 0° konnte kein Wasserstoff beobachtet werden, dagegen bei 15°, wie Versuch 23 zeigt.

Versuch 23.

Versuchsbedingungen wie bei Versuch 22.
Anolyt: 149 ccm 2 n-NaOH + 30 ccm Äthylalkohol + 9 ccm Benzaldehyd.
$t = 15°$.

Min. nach Beginn	ε gegen N.E.	ccm H_2 an	
		Anode	Kathode
0	− 0,700	—	—
5	− 0,660	2,4	2,4
10	− 0,640	6,0	6,2
15	− 0,620	8,0	9,0
20	− 0,610	9,0	12,0
35	− 0,600	11,8	21,4
45	− 0,600	14,2	29,2
55	− 0,600	15,6	34,8
65	− 0,590	19,0	40,6
stromlos	− 0,950	—	—

Auch aus diesen beiden Aldehyden wird durch rein chemische Einwirkung von Silberoxyd in alkalischer Lösung Wasserstoff entbunden, aber wie bei der elektrolytischen Oxydation ist der Vorgang kein quantitativer, d. h. der Oxydsauerstoff wird noch zur wasserstofflosen Oxydation verwendet.

Die Versuche 24 bis 28 der Tabelle 4 wurden wieder so angestellt, daß der Aldehyd in die Lauge tropfte.

Wie analytisch festgestellt wurde, war das Ag_2O vollständig zu Ag reduziert. Da die entwickelte Menge Wasserstoff stets kleiner war als nach der Gleichung

13) $2\,CH_3CHO[C_6H_5CHO] + H_2O + Ag_2O = 2\,CH_3COOH[C_6H_5COOH] + H_2 + 2\,Ag$

zu erwarten ist, so muß außer dieser Reaktion noch eine andere nach

14) $CH_2CHO[C_6H_5CHO] + Ag_2O = CH_3COOH[C_6H_5COOH] + 2\,Ag$

stattgefunden haben. Aus der entwickelten Menge H_2

Digitized by Google

berechnet sich die Menge Ag_2O, welche für (13) verwendet wurde und die nach (13) gebildete Säure, der Rest des Ag_2O reagiert nach (14); aus ihm berechnet sich die nach (14) gebildete Säure. Die Differenz der insgesamt und der nach (13) und (14) entstandenen Säure ergibt die, welche der Cannizzaroschen Reaktion zu verdanken ist. In der folgenden Tabelle 5 sind in dieser Weise die auf die einzelnen Reaktionen entfallenden Anteile der gebildeten Säure zusammengestellt für die Versuche 24—28.

Auch hier ist die durch die Cannizzarosche Reaktion bei Gegenwart von Silber gebildete Ameisensäure im Vergleich zu der an sich entstehenden sehr groß. Die folgenden Versuche der Tabelle 6 zeigen denn auch, daß die Cannizzarosche Reaktion durch metallisches Ag katalytisch stark bechleunigt wird.

Tabelle 4.

Einwirkung von Ag_2O auf die Aldehyde in alkalischer Lösung.

Vers.-Nr.	gemischt		g Ag_2O	Reaktionsdauer	Temp. C	Liter H_2	Theorie	gebildet Säure g	Beginn der Gasentw. nach
	ccm NaOH	ccm Aldehyd							
24	140 2 n.	20 Formaldehyd	8	$2^3/_4$ Std.	0^0	0,168	0,773	3,29	10 Min.
25	140 2 n.	20 „	8	$2^3/_4$ „	0^0	0,170	0,773	3,42	10 „
26	140 2 n.	20 Acetaldehyd	8	$2^3/_4$ „	0^0	0,304	0,773	3,64	10 „
27	140 2 n.	20 „	5	$2^3/_4$ „	0^0	0,103	0,482	2,83	10 „
28	140 2 n.	9 ccm Benzaldehyd + 40 ccm Alkohol	8	$2^3/_4$ „	0^0	0,034	0,773	9,02	20 „

Tabelle 5.

Vers.-Nr.	Gesamt-säure	Es entfallen auf			
		Dehydr-oxydation	Oxydation	Cannizzarosche Reaktion	
	g	g	g	g	
24	3,39	0,69	1,23	1,46	Ameisensäure
25	3,42	0,70	1,22	1,49	
26	3,64	1,63	1,25	0,76	Essigsäure
27	2,83	0,55	1,02	1,26	
28	9,02	0,36	4,03	4,63	Benzoesäure

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	gemischt		g Ag	gebildet Säure g	
	ccm 2n-NaOH	ccm Aldehyd			
29	140	20 Formaldehyd	8	1,350	mit Ag
30	140	20 „	8	1,385	
31	140	20 „	0	0,117	ohne Ag
32	140	20 „	0	0,127	
33	140	20 Acetaldehyd	8	1,563	mit Ag
34	140	20 „	8	1,476	
35	140	20 „	0	0,174	ohne Ag
36	140	20 „	0	0,156	

Außerdem beobachtet man, nur in schwächerem Maße als beim Cu, eine durch das Ag hervorgerufene geringe Wasserstoffentwicklung.

Hiernach scheint es sich um eine Reaktion zu handeln, der ganz allgemein Aldehyde in alkalischer Lösung bei der Oxydation unter gewissen Bedingungen unterliegen, die man durch die Gleichungen ausdrücken kann

15) $$H_2O + RCHO \rightleftarrows RCH\langle^{OH}_{OH} \rightleftarrows R{-}CH\langle^{O'}_{OH} + H',$$

16) $$RCH^{O'}_{OH} + F = RC^{O}_{OH} + H; \quad 2H = H_2,$$

wo R ein Alkyl oder Wasserstoff, F die durch elektrochemische oder chemische Oxydation zugeführte Ladung

Digitized by Google

bedeutet. Diese Reaktion bezeichne ich als Dehydroxydation und denke, daß sie folgendermaßen zustandekommt.

Wenn die $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix}$-Ionen entladen werden, entsteht zunächst der über gewisse Zeit und in gewisser Konzentration, wenn auch metastabil, beständige Körper $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$, und der dadurch übersättigte Kohlenstoff stößt ein H ab, welches sich mit einem zweiten zu H_2 vereinigt. Im Falle, daß die Oxydation des Aldehydes zur Säure ohne Wasserstoffentwicklung verläuft, wird diese primäre Verbindung schneller, als sie zerfällt, weiter oxydiert nach

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + F = H\cdot + R{-}C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\cdot$$

Der Mechanismus der Oxydation der Aldehyde zur Säure stellt sich mithin folgendermaßen dar:

17)
$$\underset{\text{Aldehyd}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} + F \xrightarrow{I} \underset{\text{O-Aldehyd}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}} + F \xrightarrow{II} \underset{\text{Säure}}{R{-}C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}}$$

$$\text{III}\quad R{-}C\!<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + F \xrightarrow{+H} H_2 \qquad \text{IV}$$

I + II = Oxydation, I + III = Dehydroxydation.

Den Primärkörper will ich mit O-Aldehyd bezeichnen, um anzudeuten, daß er ein Oxydationsprodukt des Aldehyds ist, die erste Reaktionsphase Aldehyd → O-Aldehyd mit I, die zweite O-Aldehyd → Säure mit II, ihre Geschwindigkeitskonstanten mit k_I und k_{II}.

Der O-Aldehyd kann nur eine bestimmte Grenzkonzentration erreichen. Oberhalb derselben zerfällt er von selbst, unterhalb nur bei Gegenwart eines Katalysators. Die bei Einwirkung eines Oxydans jeweils auftretende Konzentration von O-Aldehyd steigt mit dem Verhältnis $k_I : k_{II}$, welches bei den verschiedenen Oxydationsmitteln verschieden ist. Bei der rein chemischen Einwirkung von CuO oder Ag_2O tritt die H_2-Entwicklung

nicht sofort auf, sondern erst nach einer Inkubationszeit. Diese kann verkürzt oder aufgehoben werden, wenn man von vornherein met. Cu, Ag oder auch Pt oder Pd zusetzt. Es muß also erst durch langsam verlaufende Reaktion Metall gebildet werden, damit die Dehydroxydation beträchtlich wird. Hier wird mithin die Grenzkonzentration von O-Aldehyd durch das Oxydans nicht herbeigeführt und sein Zerfall nur durch einen Katalysator bewirkt. Bei der Einwirkung von Ferricyankalium, Persulfat und Wasserstoffsuperoxyd dagegen wird diese Grenzkonzentration überschritten und die Dehydroxydation erfolgt ohne Katalysator.

Bei der Elektrolyse findet an Cu-Anoden die Dehydroxydation nur bei niedrigem Anodenpotential statt. In dem Maße, wie dieses steigt, tritt mehr und mehr die Oxydation in den Vordergrund. Hieraus ist zu schließen, daß O-Aldehyd die Elektrode polarisiert, sein Zerfall sie depolarisiert. Hält die durch das Anodenkupfer bewirkte katalytische Zersetzung desselben mit seiner Bildung nicht gleichen Schritt, so polarisiert sich die Anode, was nebenher zu einer Bildung von CuO führt. Dadurch wird die katalysierende Cu-Menge verringert und die Zersetzungsgeschwindigkeit des O-Aldehyds immer mehr verkleinert, bis sie nach völligem Überziehen der Anode mit CuO verschwindet und die Dehydroxydation der reinen Oxydation Platz macht.

Wie schon oben erwähnt, zerfallen die Aldehyde in alkalischer Lösung in Alkohol und Säure, eine Reaktion, welche man die Cannizzarosche nennt. Hier handelt es sich um eine Oxydation des Aldehyds durch sich selbst, indem ein Molekül durch Übergang in Alkohol 2F liefert.

18) $$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + 2H^{\cdot} = \begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!COH + 2F,$$

19) $$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2F = R{-}C\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} + 2H^{\cdot},$$

20) Sa $$2\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2O = \begin{matrix} R \\ H_2 \end{matrix}\!\!>\!COH + R{-}C\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

Digitized by Google

oder

21) $$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O' \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!OH' = \begin{matrix} R \\ H_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!OH + R\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}.$$

Auch hier muß nach Obigem angenommen werden, daß primär O-Aldehyd entsteht. Dann wäre es denkbar, daß durch Eingreifen eines Katalysators der primär entstandene O-Aldehyd unter Bildung von Säure und Wasserstoff zerfiele. Ein solcher Katalysator müßte also in einer reinen alkalischen Aldehydlösung eine Wasserstoffentwicklung hervorrufen. In der Tat trifft dieses, wie schon erwähnt, beim Cu und Ag, und wie weiter festgestellt wurde, beim Pt und Pd zu. Die andauernde Gasentwicklung aber ist so außerordentlich gering, daß ich lange Zeit im Zweifel darüber war, ob es sich um die gedachte Wasserstoffkatalyse handelt oder ob nicht den angewandten fein verteilten Metallen anhaftende kleine Mengen Oxyd dehydroxydierend wirken. Erst im Rhodium ist es mir gelungen, ein Metall zu finden, bei dem sich diese Wasserstoffkatalyse in größerem Umfange zweifellos zeigt. In ihr haben wir mithin eine innere Dehydroxydation vor uns, die durch den oxydierenden Einfluß des Formaldehyds auf sich selbst bei Gegenwart von Metallen herbeigeführt wird. Die Cannizzarosche Reaktion und die Wasserstoffkatalyse sind also der elektrochemischen und chemischen Oxydation und Dehydroxydation völlig an die Seite zu stellen und können als Autoxydation und Autdehydroxydation bezeichnet werden. Daß die letztere nicht wie die durch CuO bewirkte Dehydroxydation von selbst verläuft, erklärt sich daraus, daß dort nicht wie hier durch die Reaktion selbst ein Katalysator entsteht, der den O-Aldehyd zum Zerfall bringt. Dadurch ist gewissermaßen die Inkubationszeit unendlich groß.

Der Eingriff eines Katalysators in den Oxydationsverlauf Aldehyd → Säure braucht nun nicht notwendig zur Dehydroxydation zu führen, denn er kann sowohl

Digitized by Google

die Oxydation nach II als auch die Zersetzung des O-Aldehydes nach III oder beide beschleunigen.

So konnte ich feststellen, daß die Metalle, welche in alkalischer Formaldehydlösung eine Wasserstoffentwicklung hervorrufen, auch die Cannizzarosche Reaktion beschleunigen, woraus hervorgeht, daß sie sowohl II wie auch III katalysieren, und woraus sich auch der geringe Umfang der Wasserstoffkatalyse erklärt. Bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf alkalische Formaldehydlösungen wird dagegen unter bestimmten Bedingungen durch Pt II derart beschleunigt, daß die zuvor ohne Pt beobachtete kräftige Wasserstoffentwicklung (Dehydroxydation) aufhört. Die nunmehr ausschließlich stattfindende Oxydation erkennt man an dem allmählichen Verschwinden der durch das Ferricyankalium hervorgerufenen Färbung. Ist Farblosigkeit eingetreten, so beginnt wieder eine schwache Wasserstoffentwicklung, die aber nun der Autdehydroxydation entstammt.

In welcher Weise die Geschwindigkeit der einzelnen Stufenreaktionen durch die verschiedenen Oxydationsmittel beeinflußt wird und welches der Mechanismus des Eingreifens der Katalysatoren ist, das ist eine Frage für sich. Sehr wahrscheinlich ist es, daß durch Metalle wie Pt oder Pd die Reaktion II durch III und IV ersetzt wird, indem der nach III entstehende H verbrennt.

Daß der Übergang des Formaldehydes in die Säure nicht immer auf dem Wege I—III—IV erfolgt, geht aus der Cannizzaroschen Reaktion hervor. Hier kann der Weg II durch intermediäre Esterbildung oder dergleichen besonders begünstigt werden.

Ich betone dies im Hinblick auf die Untersuchungen von Wieland.[1]) Meine Versuche bestätigen durchaus seine Ansicht, daß die Oxydation des Aldehydes nicht einfach in einer Einlagerung von Sauerstoff besteht, doch führen sie zu einer anderen Auffassung über den

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 484 (1912); **46**, 3327 (1913); **47**, 2085 (1914).

Digitized by Google

Mechanismus. Wieland beobachtet bei der Berührung von Aldehyd mit Pd, daß letzteres H_2 aufnimmt unter Bildung von Säure. Da er keine Wasserstoffentwicklung beobachtet, hält er den Vorgang für eine Dehydrierung nach

22) $$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + Pd = HCOOH + PdH_2.$$

Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Pd hier in derselben Weise wirkt wie bei meinen Versuchen in alkalischer Lösung, wo es eine Entwicklung von Wasserstoff hervorruft, d. h. es vermag nicht die Energie zu liefern für den Übergang der niederen in die höhere Oxydationsstufe, sondern nur einen von selbst verlaufenden Vorgang zu beschleunigen. Es vermag nicht dem Aldehydmolekül selbst Wasserstoff zu entziehen, sondern erst nachdem dieses oxydiert, nach meiner Auffassung in metastabilen O-Aldehyd verwandelt ist. Das geht daraus hervor, daß der Aldehyd auch gasförmigen Wasserstoff abgibt, wenn *kein* wasserstoffentziehender Stoff, sondern ein kräftiges Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium, auf ihn einwirkt. Die Ursache für die Dehydrierung ist nicht das Pd, sondern die Oxydation, es handelt sich um eine durch Pd beschleunigte Dehydroxydation. Daß nicht immer beim Übergang Aldehyd → Säure primär eine Abstoßung von Wasserstoff auftreten muß, der dann verbrennt, führte ich schon oben aus. Beweisend scheint mir dafür vor allen Dingen die Cannizzarosche Reaktion.

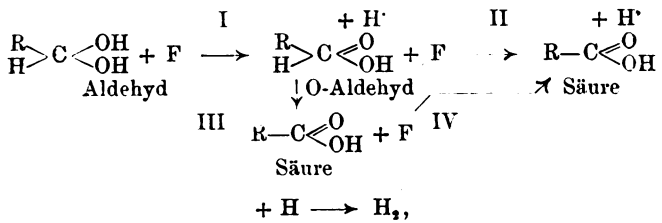
Zusammenfassung.

Durch elektrochemische oder chemische Oxydation von Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd in alkalischer Lösung kann Säure und gasförmiger Wasserstoff entstehen. Diese Reaktion wird als Dehydroxydation bezeichnet. Wird dieselbe durch CuO, Cu_2O oder Ag_2O herbeigeführt, so bedarf sie einer Inkubationszeit.

Digitized by Google

Auch ohne besondere Oxydationsmittel wird aus alkalischen Formaldehydlösungen unter dem Einfluß gewisser Metalle Wasserstoff in geringer Menge entbunden. Durch dieselben Metalle wird die Cannizzarosche Reaktion beschleunigt.

Der Mechanismus der Oxydation wird durch folgendes Schema dargestellt:



wo F die durch den elektrischen Strom oder durch irgendein Oxydationsmittel gelieferte Ladung bedeutet. Bei der Oxydation von Aldehyd entsteht demnach primär O-Aldehyd. Zerfällt dieser schneller nach III als er nach II weiteroxydiert wird, so beobachtet man Dehydroxydation.

Der ohne Wasserstoffentwicklung erfolgende Übergang von Aldehyd in Säure kann auf dem Wege I—II sowohl wie auf dem Wege I—III—IV erfolgen. Ob bei der Oxydation des Aldehydes bei Gegenwart von Katalysatoren Wasserstoff auftritt oder nicht, hängt davon ab, ob der Katalysator III mehr beschleunigt als IV.

Digitized by Google

Quantitative Versuche über Cannizzaros Reaktion bei der Kondensation des Acetaldehyds mit wäßrigen Alkalien;

von *Harald Hammarsten*.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm.]

(Eingelaufen am 6. Februar 1920.)

Nach der bekannten Baeyerschen Hypothese wird bei der Assimilation der Kohlensäure durch grüne Pflanzen Formaldehyd gebildet, worauf dieser durch mehrfach wiederholte Aldolkondensationen in einfache Zuckerarten übergeführt wird. Nachdem in den grundlegenden Arbeiten von Willstätter und Stoll[1]) durch das Studium des respiratorischen Quotienten, $CO_2:O_2$, einwandfrei nachgewiesen worden ist, daß als Zwischenprodukt bei der Assimilation das „einfachste Hydrat des Kohlenstoffs" auftritt, hat das Studium der biochemisch in Betracht kommenden Aldehydumwandlungen erneut an Bedeutung gewonnen.

Was die rein chemische Kondensationsfolge bei Formaldehyd betrifft, so wurde von Euler[2]) gezeigt, daß sich Glykolaldehyd als Zwischenprodukt bildet. Gleichzeitig mit der Aldolkondensation tritt die Cannizzarosche Reaktion ein, welche den Formaldehyd in Ameisensäure und Methylalkohol spaltet.

Über den Verlauf der Umwandlungen des *Acetaldehyds* unter Einwirkung verdünnter Alkalien lagen bis jetzt keine quantitativen Untersuchungen vor, insbesondere war nichts darüber bekannt, welche Anteile des Acetaldehyds zur Aldolkondensation, zur Cannizzaroschen Reaktion bzw. zu anderen Umsetzungen verbraucht werden. Eine solche Untersuchung muß aber die Grund-

[1]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin, Springer 1908.

[2]) Euler, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 39 (1906).

Digitized by Google

lage für das biochemische Studium der Rolle des Acetaldehyds in Pflanzen bilden, und ich habe deshalb auf Veranlassung von Prof. v. Euler die Bearbeitung dieses Gebietes in Angriff genommen.

Da die Versuche eine größere Ausdehnung erhalten haben, als ursprünglich beabsichtigt war, teile ich im folgenden vorläufig mit, was über den einen Teil der Umwandlung des Acetaldehyds, nämlich über die Cannizzarosche Reaktion, festgestellt wurde. Auch werden schon hier die meisten Harzbestimmungen angeführt.

Historisches.

Die Cannizzarosche Reaktion ist bekanntlich bei einer großen Zahl von Aldehyden seit langem bekannt. Zuerst wurde sie bei Benzaldehyd von Cannizzaro gefunden; bald zeigte sich, daß sie bei den meisten Aldehyden der Fettreihe viel weniger hervortritt. Doch liefern einzelne aliphatische Aldehyde in guter Ausbeute entsprechende Säure und Alkohol, z. B. $(CH_3)_2.C(OH).CHO$, Oxyisobutyraldehyd[1]), $CH_2(OH).C(CH_3)_2.CHO$, das aus Isobutyr- und Formaldehyd entstehende Aldol[2]), und

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix},$$

Aldol aus Form- und Methyläthylacetaldehyd.[3]) Die bis jetzt bekannten allgemeinen Regeln für Cannizzaros Reaktion gehen am besten aus Liebens Zusammenfassung hervor[4]). Hiernach sollte bei Aldehyden, deren CHO-Gruppe weder an CH, CH_2 oder CH_3 gebunden ist, Cannizzaros Reaktion glatt eintreten, während die übrigen hauptsächlich Aldolkondensation erleiden, wenigstens, wenn die äußeren Bedingungen nicht für die letztere Reaktion sehr ungeeignet sind. So erleidet z. B. Isobutyraldehyd bei niedriger Temperatur Aldolkondensation,

[1]) Franke, Monatsh. f. Chem. 21, 1122 (1900).
[2]) Wessly, Monatsh. f. Chem. 21, 216 u. 22, 66 (1900).
[3]) Neustädter, diese Annalen 351, 295 (1907).
[4]) Lieben, Monatsh. f. Chem. 22, 289—308 (1901).

Digitized by Google

bei erhöhter Temperatur gibt das gebildete Aldol indessen die entsprechende Säure und Alkohol[1]). Derselbe Aldehyd gibt bei Erhitzung auf 150° mit Baryt quantitativ Bariumisobutyrat und Isobutylalkohol[2]). — Der genauere Verlauf der Cannizzaroschen Reaktion wurde bei Formaldehyd zuerst von H. und A. v. Euler[3]) untersucht, welche gleichzeitig die spezifische Wirkung einiger Basen feststellten. Ein besonders geeignetes Mittel zur Hervorrufung der Cannizzaroschen Reaktion ist, wie Tischtschenko[4]) gezeigt hat, Aluminiumalkoholat; mit diesem geben alle Aldehyde die entsprechenden Säuren und Alkohole, die sich dabei natürlich zu Estern vereinigen.

Speziell betreffend die Kondensation des *Acetaldehyds* liegen nur ein paar quantitative Versuche über Cannizzaros Reaktion von Lieben[5]) vor. Er bekam mit etwa 10 n-Acetaldehyd und etwa 2,5 n-Kali nach 6 Tagen 5,11 Proz. Cannizzaros Reaktion.

Eine Zerlegung des Acetaldehyds nach Cannizzaros Reaktion, die Neuberg und Hirsch[6]) neulich mit Natriumbicarbonat vorgenommen haben, ist ein enzymatischer Prozeß, der bei Gegenwart von Hefe beobachtet wurde.

Es war der Zweck der vorliegenden Untersuchungen festzustellen, unter welchen Umständen und in welchem Grad bei Acetaldehyd die Cannizzarosche Reaktion neben der Aldolkondensation und der Harzbildung eintritt. Da es offenbar notwendig ist, alle verschiedenen Produkte, die bei der Reaktion gebildet werden, kennen zu lernen, werden hier auch die Resultate über die Harzbildung, über welche später eingehender berichtet wird, auszugsweise angegeben.

---

[1]) Michel u. Spitzaur, Monatsh. f. Chem. **22**, 1109 (1901).

[2]) Ledener, Monatsh. f. Chem. **22**, 536 (1901).

[3]) H. und A. v. Euler, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2551 (1905) und **39**, 36 (1906).

[4]) Tischtschenko, Zentralbl. **1906**, II, 1309 und 1552.

[5]) Lieben, Monatsh. f. Chem. **22**, 305 (1901).

[6]) Biochem. Zeitschr. **96**, 175 (1919).

Digitized by Google

Die nähere Besprechung der Resultate muß jedoch größtenteils aufgeschoben werden, bis die übrigen Kondensationsversuche fertig sind, um im Zusammenhang gesehen zu werden. Doch geben die bisherigen Untersuchungen darüber Auskunft, ob einige besondere Versuchsbedingungen, wie spezifische Kondensationsmittel, Temperaturen, relative und absolute Konzentrationen von Acetaldehyd und Kondensationsmittel usw. in besonderem Grad die eine oder andere Reaktion hervorheben oder unterdrücken können.

Versuchsanordnung und analytische Methodik.

Die meisten bisherigen Untersuchungen sind mit halbmolekularnormalen Acetaldehydlösungen vorgenommen. Für die Bereitung derselben ist ein möglichst reiner Acetaldehyd erforderlich, der am besten durch soeben unternommene Destillation von Paraldehyd erhalten wird. Man löse 27,5 ccm Acetaldehyd von 0° in eisgekühltem Wasser im Meßkolben und verdünne bei 15° bis auf die Marke. Dies, um Polymerisation möglichst zu vermeiden. Da das spezifische Gewicht des Aldehyds mit der Temperatur ziemlich stark schwankt, wird der Gehalt der Lösung noch titrimetrisch kontrolliert. Hierbei ist die von Ripper[1]) ausgearbeitete Methode angewandt worden. Man versetzt den Aldehyd mit Kaliumbisulfit im Überschusse und titriert nach einiger Zeit das nicht verbrauchte Sulfit mit Jod zurück. Diese Methode liefert mit Acetaldehyd ein gutes Resultat.

Einige Versuche sind auch mit Acetaldol vorgenommen. Dieses ist mit Sicherheit das erste wirkliche Kondensationsprodukt, weshalb ein Gegenversuch damit wünschenswert zu sein scheint. Das Aldol wurde nach Newbury[2]) aus 50prozentigem wäßrigem Acetaldehyd durch Kondensation mit festem Kaliumcarbonat bei 10°

---

[1]) Ripper, Monatsh. f. Chem. 21, 1079 (1900).

[2]) Newbury Monatsh. f. Chem. 13, 516 (1896).

Digitized by Google

dargestellt. Der Siedepunkt war 83° bei 20 mm Druck (76° bei 15 mm). Eine viertelnormale Aldollösung — die ebenso viele Gramm per Liter enthält wie eine halbnormale Acetaldehydlösung — muß durch direkte Wägung von Aldol dargestellt werden, da es sich erwiesen hat, daß die Rippersche Titrierungsmethode bei Aldol nicht anwendbar ist. Das Resultat gibt etwa drei Fünftel der wirklichen Aldolmenge an, auch wenn man Temperatur, Einwirkungszeit usw. variiert. Außerdem treten Wiedertitrierungserscheinungen auf. Vielleicht kommt dieses von der Hydroxylgruppe des Aldols her, indem das Jod hier eine Gelegenheit hat, in das Aldolmolekül direkt einzugreifen.

Es dürfte auch erforderlich sein, die verschiedenen Kondensationsmittel kurz zu beschreiben. Bis jetzt sind Kalium-, Barium-, Calcium- und Bleihydroxyd und bei den Versuchen mit konstanter P_H, primärsekundäres, sekundärtertiäres Phosphat, und Borat–Natron angewandt worden. Die Kalilösung, die halbnormal war, ist für die meisten Versuche aus gewöhnlichem alkoholgereinigtem Kaliumhydrat dargestellt worden, nur in wenigen Fällen war sie vollkommen kohlensäurefrei. Mit Baryt sind die Versuche in $^1/_3$-normaler Lösung ausgeführt worden, da eine stärkere Lösung kaum bei Zimmertemperatur haltbar ist. Der erforderliche Kalk wird für jeden Versuch aus chemisch reinem Oxalat $CaC_2O_4.H_2O$ durch mehrstündiges Glühen dargestellt. In den Tabellen ist die Menge dieser Alkalien, die zugesetzt wurde, in Prozenten der theoretisch möglichen Cannizzaroschen Reaktion angegeben. 100 Proz. KOH bedeutet also, daß auf zwei Mol. Acetaldehyd ein Mol. Kaliumhydrat kommt, wobei nach der gewöhnlichen Formel:

$$2CH_3CHO + KOH = CH_3COOK + CH_3CH_2OH$$

aller Aldehyd in Salz und Alkohol umgesetzt werden könnte. Um ein von Alkalien möglichst freies Bleihydrat zu bekommen, wird das Nitrat mit einem ziemlich großen Überschusse von Kalkwasser gefällt, die Lösung ab-

Digitized by Google

dekantiert, der Niederschlag bei Kohlensäureabschluß gewaschen und bei 100° getrocknet. Er bekommt dann nach Pleissner[1]) eine konstante Zusammensetzung, der Formel $3PbO.H_2O$ entsprechend. Hiervon werden 3 g auf 100 ccm Aldehydlösung zugesetzt. Die Regulatorgemische sind aus Kahlbaums KH_2PO_4, $Na_2HPO_4.2H_2O$ und H_3BO_3 nach den Vorschriften von Sörensen[2]) dargestellt. Für die primärsekundäre Phosphatmischung ist P_H mit Hilfe der Sörensenschen Kurve bestimmt worden, so auch mit Borat–Natron. Die alkalische Mischung von sekundärem und tertiärem Phosphat wurde aus Na_2HPO_4 und NaOH dargestellt, und P_H wurde auf gewöhnliche Weise elektrolytisch mit einer Wasserstoffionenkonzentrationskette bestimmt.

Um nun den Grad zu bestimmen, in welchem Cannizzaros Reaktion vor sich geht, wird bei den eigentlichen Alkalikondensationen die zurückgebliebene Menge an Alkali mit $^1/_2$n.-Salzsäure titriert. Wegen der intensiv orangegelben Farbe der Reaktionsmischung muß Phenolphthalein als Indicator angewandt werden. Der Farbenumschlag ist dann ziemlich scharf bestimmbar. Auf diese Weise wird Kalium- und Bariumhydrat bestimmt. Die Kalkbestimmung geschieht analog, wobei man jedoch kochen muß, um alles zu lösen. Das Bleihydrat wird abfiltriert, bei 100° getrocknet, und als $3PbO.H_2O$ gewogen. Der kleine Anteil, der noch in Lösung bleibt, wird mit Salpetersäure und Methylorange als Indicator zurücktitriert.

Bei den Versuchen mit Sörensens Puffermischungen kann natürlich keine Zurücktitrierung erfolgen. Statt dessen muß man hier die gebildete Säure abdestillieren, was auf die Weise, die unten näher beschrieben wird, geschieht, indem man die Reaktionsmischung mit Phosphorsäure stark ansäuert, bis auf sirupöse Dicke destilliert,

[1]) Pleissner, Arb. aus dem Kais. Gesundheitsamt **26**, Heft 3 (1907).

[2]) Sörensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 131 (1909).

Digitized by Google

und dann Wasserdampf durchleitet. Leider kann diese Methode nicht bei der Kondensation mit Borat–Natron angewendet werden, da die Borsäure immer ein wenig mit dem Wasserdampf übergeht, weshalb dieser Regulator aufgegeben werden mußte. Durch das obige Verfahren, die Zurücktitrierung, wurde nur die Menge an erzeugter Säure bestimmt, nicht ihre Art. Essigsäure war ja von vornherein zu vermuten, was aber doch bewiesen werden mußte, da es denkbar ist, daß wenigstens ein Teil des verbrauchten Alkalis an das Harz gebunden sein könnte. Deshalb wurde eine Reaktionsmischung, 50 ccm $^1/_2$n.-Aldehyd + 25 ccm $^1/_2$n.-KOH, die 43 Stunden bei 18° gestanden hatte, ohne zuerst neutralisiert zu werden, 5mal mit je 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt, wodurch alles Harn entfernt wurde (siehe hierüber unten Harzbestimmung). Um die äußerst kleine Acetatmenge, die in dem Chloroform gelöst wird, zurückzubekommen, schüttelt man auch die vereinigten Chloroformlösungen 3mal mit je 25 ccm Wasser. Alle Wasserlösungen werden vereinigt mit 20 ccm reiner, salpetersäurefreier Phosphorsäure (spez. Gew. 1,20) bis zur Sirupdicke destilliert (das Destillat ist in kohlensäurefreiem Wasser aufzunehmen) und dann unter schwacher Erhitzung eine halbe Stunde mit einem möglichst raschen Strome von Wasserdampf destilliert. Dadurch muß jede mit Wasserdampf flüchtige Säure überdestillieren. Das Destillat wurde mit $^n/_{10}$-Kalilauge titriert, wodurch 0,750 mg-Mol Säure gefunden wurde. Bei direktem Titrieren einer exakt gleichen Reaktionsmischung wurde 0,753 mg-Mol verbrauchtes Alkali gefunden. Hieraus ergibt sich, daß das verbrauchte Alkali an eine flüchtige Säure gebunden ist. Um diese zu identifizieren, wird das neutralisierte Destillat beinahe zur Trockne eingedampft, mit Wasserdampf destilliert, um organische Stoffe möglichst zu entfernen, filtriert, auf 10 ccm eingedampft, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure,

Digitized by Google

versetzt. Es bildet sich sofort ein weißlicher Niederschlag, der unter dem Mikroskope in Form kleiner glänzender Nadeln von der charakteristischen Form des Silberacetats erscheint. Der Niederschlag muß deshalb als Silberacetat angesprochen werden.

Endlich muß bewiesen werden, daß die gebildete Essigsäure nicht von einem Oxydationsprozesse durch den Sauerstoff der Luft herrührt. Deshalb sind mehrere Parallelversuche in Luft und in Wasserstoff mit im übrigen ganz denselben Versuchsbedingungen ausgeführt worden. Die Abweichungen waren nur ein paar hundertstel Prozente bei 5—6 Proz. Cannizzaroscher Reaktion, was völlig innerhalb der Versuchsfehler liegt. Doch ist es ja nicht ganz ausgeschlossen, daß bei den Versuchen bei 18 und 50° während sehr langer Zeit ein wenig von der erhaltenen Cannizzaroschen Reaktion durch Oxydation mit der kleinen Luftmenge, die sich in den Versuchsgefäßen befindet, verursacht wird. Halbnormaler Acetaldehyd oxydiert sich indessen sehr langsam an der Luft.

Harzbestimmung. Das Aldehydharz, das immer bei nicht sehr schwacher Hydroxylionenkonzentration oder niedriger Temperatur auftritt, wird durch direkte Wägung bestimmt. Bei der Reaktion fällt es zwar größtenteils aus, jedoch nicht vollständig genug, um durch direkte Abfiltrierung wägbar zu sein. Es muß deshalb ausgeschüttelt werden, und dabei hat es sich erwiesen, daß von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln Chloroform das einzige ist, das quantitatives Ausschütteln gestattet. Drei- bis sechsmaliges Ausschütteln mit derselben Menge Chloroform wie Reaktionsgemisch ist erforderlich, je nach der Harzmenge. Jedenfalls darf man erst dann aufhören, wenn das Reaktionsgemisch farblos ist. Dann destilliert man fast alles Chloroform im Wasserbade ab, der Rückstand wird mit ein wenig Chloroform in einen tarierten Porzellantiegel quantitativ übergeführt, anfänglich bei 100° im

Digitized by Google

Trockenschranke von Chloroform befreit, dann in ein doppelwandiges Vakuumölbad eingesetzt, und bei 120° und 10 mm Druck einige Stunden getrocknet. Dadurch werden alle Kondensationsprodukte, die überhaupt im Vakuum flüchtig sind, wegdestilliert, und das Harz bekommt bald ein ganz konstantes Gewicht. Höhere Temperatur als 120° kann kaum verwendet werden, da das Harz nach Ekekrantz[1]) bei 130—140° unter schwacher Zersetzung schmilzt.

Das so erhaltene Harz ist tief rotbraun und glasspröde. Die Zusammensetzung ist nach Ekekrantz für die Berechnungen der Tabellen als $12\,CH_3CHO - 6\,H_2O = C_{24}H_{36}O_6$ angenommen. —

Versuchsbedingungen und Ausführung der Bestimmungen müssen sich einigermaßen nach der Temperatur richten.

Versuchstemperaturen von 0, 18 und 50° sind angewandt worden. Bei 0° und 18° kann die Reaktion in gewöhnlichen, wohl geschlossenen Erlenmeyerkolben ausgeführt werden, während es am sichersten ist, bei 50° Einschmelzröhren zu verwenden. Hat man starke Jenarundkölbchen zur Verfügung, kann man auch solche anwenden; sie sind dann mit Kautschukpfropfen sehr wohl zu verschließen. Die Dampfspannung von halbnormalem Acetaldehyd bei 50° ist gering genug, um eine solche Anordnung zu gestatten.

Die Versuchsmenge war im allgemeinen 50 ccm Aldehydlösung mit der entsprechenden Menge Alkali, nur bei 50° des Raumes wegen 25 ccm. Die Einwirkungszeit variiert, wie man aus den Tabellen ersieht, von 1 Stunde bis zu 10 Tagen. Nach beendigter Einwirkung wird mit Säure genau titriert, bzw. mit Phosphorsäure angesäuert, wodurch die Reaktion sogleich unterbrochen wird. Die Harzmenge kann dann in demselben Gemenge bestimmt werden. Unten sind die bisherigen Resultate tabellarisch zusammengestellt.

[1]) Ekekrantz, Sv. Vet. Akad. Arkiv för Kemi 4, Nr. 27 (1912).

Digitized by Google

Tabelle I.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 0° während 24 Stunden.

Mit $^n/_2$-KOH			Mit $^n/_3$-$Ba(OH)_2$		
% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz	% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	6,0	11,8	100	4,6	14,1
50	4,2	14,6	50	4,0	12,8
25	3,1	6,5	25	3,3	5,0
12,5	1,8	0,6	12,5	2,4	0,5

Tabelle II.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 0° während 144 Stunden.

Mit $^n/_2$-KOH			Mit $^n/_3$-$Ba(OH)_2$		
% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz	% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	10,3	28,4	100	7,0	25,4
50	9,0	—	50	6,7	27,5
25	7,2	33,8	25	5,7	28,7
12,5	5,2	23,6	12,5	4,3	26,4

Tabelle III.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 0° während 240 Stunden.

Mit $^n/_2$-KOH			Mit $^n/_3$-$Ba(OH)_2$		
% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz	% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	13,7	32,9	100	9,7	30,8
50	10,9	41,1	50	9,4	33,6
25	7,9	32,1	25	6,2	36,4
12,5	6,1	30,8	12,5	6,1	32,6

Tabelle IV.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 18°, 100 % $^n/_2$-KOH wurde zugesetzt.

Einwirkungszeit, Stunden	% Canniz. R.	% Harz
18	8,2	24,4
24	9,1	28,1
48	9,6	27,8
72	12,0	40,0

Digitized by Google

Tabelle V.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 18° während 72 Std.

Kondensationsmittel $^n/_3$-Ba(OH)$_2$		
% Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	9,0	—
50	8,4	—
25	7,1	—
12,5	5,7	—

Tabelle VI.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 50° während 1 Stunde.

Mit $^n/_2$-KOH			Mit $^n/_3$-Ba(OH)$_2$		
% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz	% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	8,9	27,3	100	5,7	45,6
50	6,3	32,2	50	5,6	40,0
25	5,0	31,9	25	5,5	35,1
12,5	5,1	23,9	12,5	5,5	25,2

Tabelle VII.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd bei 50° während 3 Stunden.

Mit $^n/_2$-KOH			Mit $^n/_3$-Ba(OH)$_2$		
% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz	% zugesetztes Kondensationsmittel	% Canniz. R.	% Harz
100	7,5	Die Werte wurden zu hoch, da das Harz mit Tetrachlorathan ausgeschüttelt wurde	100	6,7	siehe links
50	6,9		50	6,4	
25	5,0		25	5,0	
12,5	4,9		12,5	4,4	

Tabelle VIII.

Temperatur 0°. Einwirkungszeit 24 Stunden.

Kondensationsversuch mit	Mit 100% $^n/_3$-KOH		Mit 100% $^n/_3$-Ba(OH)$_2$	
	% Canniz. R.	% Harz	% Canniz. R.	% Harz
$^n/_2$-Acetaldehyd	6,0	11,8	4,6	14,1
$^n/_4$-Acetaldol	5,3	9,1	2,8	8,7

Digitized by Google

Tabelle IX.

Temperatur 18°. Einwirkungszeit 24 Stunden.

Kondensationsversuch mit	Mit 100% $^n/_2$-KOH		Mit 100% $^n/_3$-$Ba(OH)_2$	
	% Canniz. R.	% Harz	% Canniz. R.	% Harz
$^n/_2$-Acetaldehyd	9,1	28,0	7,9	—
$^n/_4$-Acetaldol	7,9	26,5	6,6	21,4

Tabelle X.

Temperatur 50°. Einwirkungszeit 1 Stunde.

Kondensationsversuch mit	Mit 100% $^n/_2$-KOH		Mit 100% $^n/_3$-$Ba(OH)_2$	
	% Canniz. R.	% Harz	% Canniz. R.	% Harz
$^n/_2$-Acetaldehyd	8,9	27,3	5,7	45,6
$^n/_4$-Acetaldol	7,4	41,7	5,6	36,3

Tabelle XI.

Kondensationsversuch mit $^n/_2$-Acetaldehyd + 3% festes Bleihydroxyd während 3 Stunden bei 50°.

Keine Cannizzarosche Reaktion	Keine Harzbildung

(Dagegen tritt, wie später mitzuteilen sein wird, Aldolkondensation ein.)

Tabelle XII.

Kondensationsversuche mit je 25 ccm $^n/_2$-Acetaldehyd bei 50°.

Regulatorgemisch	P_H ca.	Einwirkungszeit	% Canniz. R.	Allgemeines über Harzbildung
0 ccm $^m/_{10}$-KH_2PO_4 + 0 „ $^m/_{10}$-Na_2HPO_4	6,8	3 Stdn.	2,0	Keine Spur
Dasselbe wie oben	6,8	23 „	2,2	„ „
8 ccm $^m/_{10}$-Na_2HPO_4 + 2 „ $^m/_{10}$-KH_2PO_4	8,5	3 „	1,8	„ „
5 „ $^m/_{10}$-Na_2HPO_4 + 5 „ $^n/_{10}$-NaOH	10,7	18 $^1/_2$ „	5,8	Ziemlich stark (etwa 10—20%)
4,55 ccm Borat + 9,03 „ NaOH	10,0	43 „	ca. 5,6 doch unsicher	Gelbfärbung der Lösung (etwa 0,5—1,5%)

Digitized by Google

Tabelle XIII.

Kondensationsversuch mit 25 ccm $^n/_2$-Acetaldehyd bei 50°.
Regulatorgemisch 50 ccm $^m/_{10}$-Na_2HPO_4 + 2,50 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Einwirkungszeit	P_H	% Canniz. R.	% „Acetaldehyd“	Harzbildung
0 Std.	9,7	0,0	100,0	—
3 „	9,6	3,8	9,9	Äußerst schwache Gelbfärbung
6 „	9,4	3,8	10,3	Schwache Gelbfärbung ($< 0{,}5$ %)

Bei den Versuchen der letzten Tabelle ist die Hydroxylionenkonzentration gefunden worden, bei welcher Harzbildung in der gewählten Zeit gerade noch vermieden werden kann. Die Acidität, ausgedrückt nach Sörensen durch P_H, ist hier auf elektrischem Wege, teils in der ursprünglichen Mischung von Phosphat und Aldehyd, teils nach 3 und 6 Stunden bestimmt worden und ist ersichtlich so konstant, als man bei der nicht unbedeutenden Acetatbildung erwarten kann. Es zeigt sich bei den meisten Kondensationsversuchen, wenigstens mit Baryt, *am deutlichsten aber in Tabelle XIII, daß Cannizzaros Reaktion hinsichtlich der Geschwindigkeit der Aldolkondensation sehr unterlegen ist*, indem die letztere so schnell verläuft, daß keine größeren Mengen Alkohol oder Säure gebildet werden können.

In der letzten Tabelle ist zur Kontrolle auch die „Acetaldehyd“-Menge bestimmt worden, mit einer Methode, die später mitzuteilen ist. Bei 50° zerfällt aber das gebildete Acetaldol zum Teil in Crotonaldehyd, was man übrigens direkt an dem Geruch der Reaktionsmischung wahrnehmen kann. Der Crotonaldehyd ist flüchtig genug, um mit Acetaldehyd überzudestillieren, weshalb die für Acetaldehyd gefundenen Ziffern natürlich zu hoch ausfallen. Vielleicht stammt fast aller Acetaldehyd, der so gefunden wurde, von Crotonaldehyd her. Darauf könnte der Umstand zurückgeführt werden, daß nach 6 Stunden

Digitized by Google

die Acetaldehydmenge nicht geringer, als nach 3 Stunden, geworden ist. Jedoch zeigt dieses Resultat gerade, *daß der Acetaldehyd schon nach 3 Stunden fast oder ganz zu Acetaldol kondensiert ist.* Damit steht in Übereinstimmung, daß während der letzten 3 Stunden keine Vermehrung der Cannizzaroschen Reaktion eintritt.

Die Untersuchung wird, besonders hinsichtlich der Kondensation des Acetaldehyds und Acetons, fortgesetzt.

Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat;

von *Ludwig Wolff †* und *Ernst Thielepape.*

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingelaufen am 7. März 1920.)

Das Wesentliche der früher in diesen Annalen von dem einen von uns mitgeteilten **Methode zum Ersatze des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff**[1]) ist die Stickstoffabspaltung aus den Hydrazonen durch Erhitzen mit Natriumäthylat:

$$=CO \longrightarrow =C=N-NH_2 \longrightarrow =CH_2 + N_2.$$

Die Anwendung dieses Verfahrens auf Pyrazolone, deren Kern ja ebenfalls die Atomgruppierung der Hydrazone

$$-C=N-NH-$$

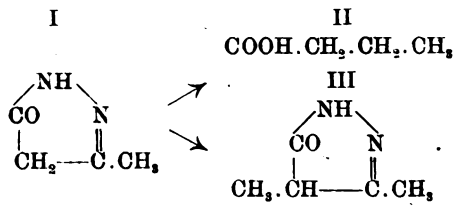
enthält, ergibt, wie erwartet, Stickstoffabspaltung unter Sprengung des Fünferringes. Daneben läuft noch eine zweite Reaktion, über die eine besondere Mitteilung in Aussicht gestellt wurde.[1]) Unsere Untersuchung hat

[1]) Wolff, diese Annalen **394**, 86 (1912).

Digitized by Google

gezeigt, daß Natriumalkoholate auf Pyrazolone alkylierend wirken.

Aus 3-Methylpyrazolon (I) bildete sich durch Erhitzen mit Natriummethylat n-Buttersäure (II) und 3,4-Dimethylpyrazolon (III):



In diesem Falle wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt. Durch 15stündiges Erhitzen auf 220° und hierauf weiteres 9stündiges Erhitzen auf 250° wurden 41 Proz. des Ausgangsmaterials zu Buttersäure abgebaut, 39 Proz. verwandelten sich in das methylierte Pyrazolon.

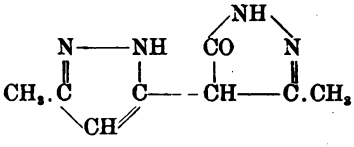
Durch Wahl der Temperaturen hat man es in der Hand, Spaltung oder Alkylierung vorwiegen zu lassen. Das 3-Methylpyrazolon wird durch vielstündige Einwirkung eines Alkoholats bei 230° nahezu vollständig in ein 3-Methyl-4-alkylpyrazolon verwandelt. Wir haben auf diese Weise ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Methyl, Äthyl und Propyl ersetzt. Mit steigender Temperatur tritt die Alkylierung zurück zugunsten der Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Buttersäure.

Es ist wichtig, ganz wasserfreies Alkoholat zu verwenden. Denn ein Versuch mit Propylat, das aus Propylalkohol „Kahlbaum" ohne vorheriges Destillieren über Natrium bereitet wurde, ergab keine Propylierung, sondern eine Verknüpfung zweier Pyrazolkerne zu dem von Stollé[1]) beschriebenen Pyrazolylpyrazolon vom Schmelzp. 259° (Formel IV).

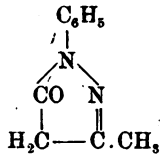
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3023 (1904).

Digitized by Google

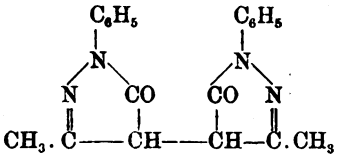
IV



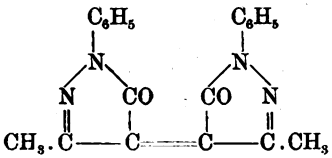
V



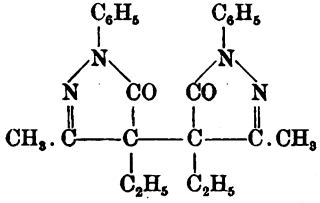
VI



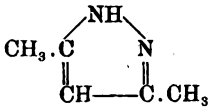
VII



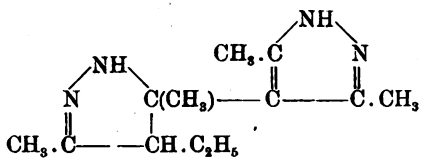
VIII



IX



X



Das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon (V) wurde äthyliert allerdings nur als Bisverbindung der Formel (VIII) isoliert. Erfolgte die Einwirkung des Natriumäthylats bei niederer Temperatur, so entstand die Bisverbindung des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons (VI), die zu dem Knorrschen Pyrazolblau (VII) oxydiert werden konnte.

Dagegen war beim 3,4-Dimethylpyrazolon (III) keine nennenswerte Einwirkung des Natriumäthylats festzustellen. Eine abermalige Alkylierung des 3,4-disubstituierten Pyrazolons war also unter den unten beschriebenen Bedingungen nicht zu erreichen. Eine Auf-

Digitized by Google

spaltung des Ringes schien nur in geringem Maße eingetreten zu sein. Der Inhalt des Einschlußrohres roch nämlich beim Ansäuern schwach nach einer Fettsäure.

Die Untersuchung wurde auf ein Pyrazol ausgedehnt. Aus dem 3,5-Dimethylpyrazol (IX) entstand in kleiner Menge ein Körper, der wahrscheinlich die einfach äthylierte Bisverbindung (X) dieses Pyrazols ist.

Versuche.

Methylierung und Spaltung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriummethylat.

5 g Methylpyrazolon werden mit Methylatlösung, bereitet aus 2 g Na und 20 ccm absolutem Methylalkohol 15 Stunden auf 220° und danach 9 Stunden auf 250° erhitzt. Der farblose Rohrinhalt nahm nach dem Öffnen (Druck!) eine rötliche Färbung an. Er wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, und ein Teil abdestilliert. Das Destillat roch nach Ammoniak. Die zurückgebliebene, von wenig anorganischer Substanz abfiltrierte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Violettfärbung von Trapaeolinpapier versetzt. Es fiel 1,0 g eines weißen Körpers vom Schmelzp. 267 bis 268° aus, der sich als das bekannte 3,4-Dimethylpyrazolon (III) erwies (s. u.).

Die gelblich rote Mutterlauge roch stark nach Fettsäure. Diese wurde mit Wasser überdestilliert und in geschlämmtem Calciumcarbonat aufgefangen. Das Filtrat vom überschüssigen Calciumcarbonat hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 2,2 g des Calciumsalzes der normalen Buttersäure.

Die nach dem Abtreiben der Buttersäure eingeengte Lösung lieferte nach dem Abstumpfen mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion eine zweite Krystallabscheidung (Schmelzp. 267—268°). Die letzten Reste wurden mit Alkohol aus dem gepulverten Rückstand der

Digitized by Google

neutralen Lösung ausgezogen. Es wurden insgesamt 2,3 g Dimethylpyrazolon gewonnen, das sind 39 Proz. der Theorie. — 41 Proz. des Ausgangsmaterials waren zu Buttersäure abgebaut worden.

Charakterisierung der Buttersäure. Das Calciumsalz war in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (Unterschied von der Isobuttersäure!). Das aus dem Calciumsalz bereitete Silbersalz wurde analysiert.

0,0958 g gaben 0,0530 Ag.

	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gef.
Ag	55,38	55,33

Zur Entscheidung der Frage, ob die flüchtige Säure nur aus Buttersäure bestehe, wurde auch aus der Mutterlauge des Calciumsalzes durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0,0912 g gaben 0,0506 Ag.

	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gef.
Ag	55,38	55,49

Es ist also nur Buttersäure entstanden. α-Methylbuttersäure, die durch Aufspaltung des während der geschilderten Umsetzung entstandenen Dimethylpyrazolons sich hätte bilden können, liegt nicht vor.

Charakterisierung des 3,4-Dimethylpyrazolons (III). Das disubstituierte Pyrazolon kommt aus heißem Wasser (1 g in 80 ccm) in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 267 bis 268°. In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Dimethylpyrazolons zu 249°[1]), 256°[2]) und 268°[3]) angegeben. Ein Vergleichspräparat aus Methylacetessigester und Hydrazinhydrat bestätigte indes den Schmelzp. 267—268°.

0,1166 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_8ON_2$	Gef.
N	25,02	25,01

[1]) v. Rothenburg, Journ. prakt. Chem. 52, 40 (1895).

[2]) Bouveault und Bongert, Bull. soc. chim. [3] 27, 1103 (1902).

[3]) Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2834 (1904).

Digitized by Google

Äthylierung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriumäthylat.

5 g Methylpyrazolon wurden mit Äthylat (2 g Na) 8 Stunden auf 210° und nach Ablassen des Druckes weitere 8 Stunden auf 215° erhitzt. Bei der gleichen Aufarbeitung wie im vorigen Versuch wurden in mehreren Krystallisationen 6,0 g *3-Methyl-4-äthylpyrazolon* vom Schmelzp. 228° erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser und aus 80prozentigem Alkohol blieb der Schmelzp. 229°. Entgegen abweichenden Literaturangaben[1]) zeigte auch ein Präparat aus Äthylacetessigester und Hydrazinhydrat den Schmelzp. 229°.

0,2134 g gaben 0,4466 CO_2 und 0,1512 H_2O.
0,1892 g „ 36,3 ccm Stickgas bei 14° u. 748 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}ON_2$	Gef.
C	57,10	57,08
H	7,99	7,92
N	22,22	22,46

In der beschriebenen Weise wurden 0,3 g Calciumsalz einer flüchtigen Säure (Buttersäure) gewonnen.

Propylierung des 3-Methylpyrazolons (I) durch Natriumpropylat.

2,5 g Methylpyrazolon wurden mit Propylatlösung (1,5 g Na in 19 ccm absolutem Propylalkohol) 22 Stunden auf 220—230° erhitzt. Es wurden 2,6 g des schon in der Literatur beschriebenen[2]) *3-Methyl-4-propylpyrazolons* vom Schmelzp. 206—207° erhalten.

0,2344 g gaben 40,7 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{12}ON_2$	Gef.
N	20,00	20,01

Beim Ansäuern des Rohrinhaltes war ein schwacher Geruch nach Fettsäure aufgetreten.

Es ist wichtig, ganz wasserfreien, d. h. frisch über Natrium destillierten Propylalkohol zu verwenden. Denn

[1]) Locquin gibt 190° an; Compt. rend. **135**, 110 (1902); derselbe Bull. soc. chim. [3] **31**, 593, 761 (1904).

[2]) Locquin, Bull. soc. chim. [3] **31**, 761 (1904).

Digitized by Google

ein Versuch mit Propylalkohol „Kahlbaum" ergab nur das von Stollé beschriebene[1]) Pyrazolylpyrazolon vom Schmelzpunkt 259° (IV). Bei gleicher Aufarbeitung wie oben wurden aus 10 g Methylpyrazolon 9,5 g der Verbindung vom Schmelzp. 259° erhalten, die auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Tierkohle schwach gelb gefärbt blieb.

0,1784 g gaben 0,3525 CO_2 und 0,0902 H_2O.
0,1345 g „ 37,4 ccm Stickgas bei 18° u. 735,5 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}ON_4$	Gef.
C	53,92	53,89
H	5,66	5,66
N	31,47	31,56

Die Mutterlauge der Krystalle war kirschrot gefärbt und zeigte einen eigenartigen Geruch. In ihr konnte durch Reduktion mit Fehlingscher Lösung und Bildung von Benzalazin (Schmelzp. 92—93°) Hydrazin nachgewiesen werden.

3,4-Dimethylpyrazolon (III) und Natriumäthylat.

5 g Dimethylpyrazolon wurden mit Äthylatlösung (2 g Na) 22 Stunden auf 260° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich Druck und eigenartiger Geruch. Wie oben wurden insgesamt 4 g Krystalle vom Schmelzpunkt 265° gewonnen, die sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen.

0,0965 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_8ON_2$	Gef.
N	25,02	25,09

Beim Ansäuern wurde der schwache Geruch nach einer Fettsäure wahrgenommen.

Bildung der Bisverbindung aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Äthylierung durch Natriumäthylat.

Bei 10stündigem Erhitzen von 5 g des sogenannten technischen Pyrazolons (V) auf 170—190° bildete sich als Krystallabscheidung an den Wandungen des Ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3023 (1904).

Digitized by Google

schlußrohres das von Knorr beschriebene[1]) Bisphenylmethylpyrazolon der Formel VI. Es war bei 300° noch nicht geschmolzen und konnte mit Eisenchlorid nach Angaben von Knorr[1]) oder auch durch Oxydation mit Natriumnitrit in Pyrazolblau (VII) übergeführt werden.

Nach der oben gegebenen Aufarbeitung des Rohrinhaltes schied sich beim Abstumpfen mit Salzsäure ein Öl ab, das mit Äther gesammelt wurde und in Natronlauge und Salzsäure löslich war. Nach mehrtägigem Stehen schied die Ätherlösung Krystalle der ebenfalls von Knorr beschriebenen[2]) äthylierten Bisverbindung des Phenylmethylpyrazolons der Formel VIII aus. Ihr Schmelzpunkt war 149—150° (s. u.).

Die Äthylierung des Phenylmethylpyrazolons wird vollständiger bei höherer Temperatur. Das zeigte folgender Versuch: 9 g Pyrazolon gaben nach 7stündigem Erhitzen auf 220° bei gleicher Behandlung wie oben ein Öl, das nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung 4 g der äthylierten Bisverbindung vom Schmelzp. 149 bis 150° lieferte.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß bei einem zweiten Versuch, bei dem das Öl erst nach mehrtägigem Stehen mit Alkohol verrieben wurde, neben dem Biskörper in geringer Menge weiße Krystalle vom Schmelzp. 258° gewonnen wurden. Sie lösten sich sowohl in Säure wie in Alkali. Die Konstitution der Verbindung wurde nicht festgestellt.

0,1422 g gaben 0,3786 CO_2 und 0,0719 H_2O.
0,0842 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 25° u. 745,5 mm Druck.

	Gef.
C	72,61
H	5,66
N	13,35

Der Schmelzp. 149—150° des genannten Biskörpers weicht von dem in der Literatur angegebenen[2]) ab.

[1]) Knorr, diese Annalen **238**, 171 (1887).
[2]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2051 (1884).

Digitized by Google

Doch ergab ein nach der angezogenen Arbeit dargestelltes Vergleichspräparat, sowie dessen Mischprobe mit unserer Verbindung ebenfalls den Schmelzp. 149—150°.

0,1759 g gaben 0,4601 CO_2 und 0,1057 H_2O.
0,1795 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 23° u. 753,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{28}O_2N_4$	Gef.
C	71,61	71,34
H	6,46	6,72
N	13,93	13,76

3,5-Dimethylpyrazol (IX) und Natriumäthylat.

In 3 Rohren wurden 15 g Pyrazol mit Natriumäthylat (2 g Na) 24 Stunden auf 250° erhitzt. Beim Öffnen starker Druck und eigenartiger Geruch. Der vereinigte Rohrinhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Mit Wasserdämpfen wurde ein leichtes Öl abgeblasen, das 3 g Ausgangsmaterial in Krystallen ausschied. Der Rest des Öls wurde destilliert und ergab aus einer Fraktion 230—240° Krystalle, deren Pikrat bei 207° schmolz.

Die Hauptmenge der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen zähen Klumpen löste sich allmählich in Äther. Aus dem ätherunlöslichen Teil wurden durch Alkohol 0,2 g einer Verbindung vom Schmelzp. 253° in weißen Krystallen gewonnen. Die trockene Ätherlösung schied ihrerseits nach mehrtägigem Stehen 0,95 g Krystalle vom Schmelzp. 253° aus. Die anderen Produkte wurden nicht aufgearbeitet.

Die Verbindung vom Schmelzp. 253° ist *löslich* in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol und Mineralsäuren, *schwer löslich* in kaltem Wasser und Benzol, *unlöslich* in Äther und Alkalien. — Ihr Pikrat schmilzt bei 224—226° unter Zersetzung.

0,1205 g gaben 0,2890 CO_2 und 0,0973 H_2O.
0,1129 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 28° und 748 mm Druck
0,1177 g „ in 19,0 Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,200°.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_4$	Gef.
C	65,46	65,41
H	9,16	9,04
N	25,48	25,43
M	220	230

Die Verbindung stellt wahrscheinlich ein Pyrazolylpyrazol der Formel X dar. Jedoch wurde die Konstitution nicht durch besondere Untersuchungen bewiesen.

(Geschlossen am 26. Mai 1920.)

Digitized by Google

Register

über

Band 417, 418, 419 und 420,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acet-aldehyd-disulfosäure, $C_2H_4O_7S_2$.
— - — -sulfosäure, $C_2H_4O_4S$.
— -bernsteinsäureäthylmenthylester, $C_{18}H_{30}O_5$.
— -essigsäure-menthylester, $C_{14}H_{24}O_3$.
Acetomesitylen, $C_{11}H_{14}O$.
Acetonbasen, Untersuchungen über die cyclischen —, Harries **417**, 107ff.
Acetyl-methionid, $C_{19}H_{24}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.
— -salicyl-methionid, $C_{26}H_{18}O_7N_2S_2$.
— - — -methionsäure, s. — - — - methionid.
Affinitätsbeanspruchung: v. aliph. u. arom. Radikalen, Einfl. auf Spaltg. v. Benzoxazolhomologen, Skraup **419**, 30ff.; wechselnde — v. aliph. Radik., Einfl. a. Verlauf d. Pinakolinumlag., Meerwein **419**, 121ff., 124, **126**, 131.
Aldehyde, Dehydroxydation der —, Mechanismus ihrer elektrochem. u. chem. Oxydation, Müller **420**, 241ff.
Aldehydo-dimethylaminodiphenylindon, $C_{24}H_{19}O_2N$.
— -leukomalachitgrün, $C_{24}H_{26}ON_2$.
— -nitrodimethylaminodiphenylindon, $C_{24}H_{18}O_4N_2$.
Allyl-äther, s. Phenolallyläther.
— - — -guajacolcarbonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -chinonmonoxim, $C_9H_9O_2N$.
— -guajacol, $C_{10}H_{12}O_2$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -methionid, $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_4H_8O_6S_2$.
— -oxymethoxybenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -phenol, $C_9H_{10}O$.
— - —e, aus den isom. Phenolallyläthern, Claisen **418**, 69ff., aus Allylphenolcarbonsäuren 73ff.
— - — -allyläther, $C_{12}H_{14}O$.
— - — -methyläther, $C_{10}H_{12}O$.
Aluminiumrhodanid (Verb. mit Äther), Darst., Söderbäck **419**, 251.
Amino-acetophenon, C_8H_9ON.
— -allyl-phenetol, $C_{11}H_{15}ON$.

Digitized by Google

Amino-allyl-phenol, $C_9H_{11}ON$.
— - — - — -allyläther, $C_{12}H_{15}ON$.
— -äthylbenzol, $C_8H_{11}N$.
— -benzothiazol, $C_7H_6N_2S$.
— -benzoxazol, $C_7H_6ON_2$.
— -carboxytrimethylpiperidin, $C_9H_{18}O_2N_2$.
— -chlor-dioxytoluol, $C_7H_8O_2NCl$.
— - — -kresol, C_7H_8ONCl.
— -diallylphenol, $C_{12}H_{15}ON$.
— -dichlorkresol, $C_7H_7ONCl_2$.
— -isobutyldimethylpiperidin, $C_{11}H_{24}N_2$.
— -phenol, Umwandl. der O-Acylverbb. von — - —en in N-Acyl-Verbb., Skraup **419**, 90.
— - — -allyläther, $C_9H_{11}ON$.
— -phenyl-dimethylpiperidin, $C_{13}H_{20}N_2$.
— - — -disulfid, $C_{12}H_{12}N_2S_2$.
— -propenylphenol, $C_9H_{11}ON$.
— -tetramethylpiperidin, $C_9H_{20}N_2$.
— -trimethylpiperidin, $C_8H_{18}N_2$.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$.

Anilinonaphtholindophenol, $C_{22}H_{16}O_2N_2$.

Anisylbenzoxazol, $C_{14}H_{11}O_2N$.

Anol, $C_9H_{10}O$.

Anthrachinonmethid, $C_{15}H_{10}O$.

Anthranol, $C_{14}H_{10}O$.
— -äthyläther, $C_{16}H_{14}O$.
— -methyläther, $C_{15}H_{12}O$.

Anthron, $C_{14}H_{10}O$.
— -abkömmlinge, Weitz **418**, 29ff.

Arsentrirhodanid, Darst., Söderbäck **419**, 257.

Aryl-azohydroxyanilide, Bamberger **420**, 137, 153ff., Zers. durch Mineralsäuren 160ff.
— -hydrazine, O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und —n, Bamberger **420**, 137ff.; Einw. v. Nitrosoarylen 167ff.

Äthanol-Hg-Salze, s. bei C_2H_4.

Ätherbildung, Katalyse durch Methionsäureester, Schroeter **418**, 164, 200.

Äthoxalyl-methionid, $C_{21}H_{26}O_7N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.

Äthyl-acetessigsäure-menthylester $C_{16}H_{28}O_3$.
— -acetophenon, $C_{10}H_{12}O$.
— -acetylharnstoff, $C_5H_{10}O_2N_2$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -anthranol-äthyläther, $C_{18}H_{18}O$.
— -äther-Hg-Salze, s. bei C_2H_4.
— -benzaldehyd, $C_9H_{10}O$.
— -benzoesäure, $C_9H_{10}O_2$.
— -benzol, C_8H_{10}.
— -benzonitril, C_9H_9N.
— -benzyl-alkohol, $C_9H_{12}O$.
— - — -bromid, $C_9H_{11}Br$.
— -brommethylbenzol, $C_9H_{11}Br$.
— -cyanbenzol, C_9H_9N.
— -cyclohexancarbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

Äthyliden-bismethylisoxazolon, $C_{10}H_{12}O_4N_2$.
— -disulfosäure, $C_2H_6O_6S_2$.

Äthyl-methionid, $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_3H_8O_6S_2$.
— - — -diphenylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -mesitylen, $C_{11}H_{16}$.
— -methyl-methionol, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— - — -methionsäure, $C_4H_{10}O_6S_2$.
— - — - — -diphenylester, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— -oxymethylbenzol, $C_9H_{12}O$.
— -pentamethylenglykol, $C_9H_{18}O_2$.
— -phenanthrencarbonsäure, $C_{17}H_{14}O_2$.
— -phenyl-aminophenylacrylsäure, $C_{17}H_{17}O_2N$.
— - — -essigsäure, $C_{10}H_{12}O_2$.
— - — - — -nitril, $C_{10}H_{11}N$.
— - — -nitrophenylacrylsäure, $C_{17}H_{15}O_4N$.
— - — -oxyphenylacrylsäure, $C_{17}H_{16}O_3$.
— -propionyl-cyclohexan, $C_{11}H_{20}O$.
— - — -harnstoff, $C_6H_{12}O_2N_2$.
— -pseudocumol, $C_{11}H_{16}$.
— -rhodanid, C_3H_5NS.
— -tertiärheptylketon, $C_{10}H_{20}O$.

B.

Benzal-acetessigsäurementhylester, $C_{21}H_{28}O_3$.
— -anthron, $C_{21}H_{14}O$.
— - — -oxyd, $C_{21}H_{14}O_2$.
— -benzoylessigsäurementhylester, $C_{26}H_{30}O_3$.

Digitized by Google

Benzaldehyd, C_7H_6O.

Benzal-diacetonamin, $C_{13}H_{17}ON$.
— -dimethylaminoanthron, $C_{23}H_{19}ON$.

Benzimidazol, $C_7H_6N_2$.
—e, Verh. geg. NH_2OH, Valenzverteilung, Skraup 419, 14ff., 20, 70ff.

Benzo-chinuclidin, $C_{11}H_{13}N$.
— -thiazol, C_7H_5NS.
— - —e, Einw. v. NH_2OH (2-Aminoverbb.), Reakt.-Mechanism., Valenzverteilung, Skraup 419, 13ff., 21, 29.

Benzoxazol, C_7H_5ON.
—e, Einw. v. NH_2OH (2-Aminoverbb.), Reakt.-Mechanism., Valenzverteilung, Skraup 419, 14ff., 21, 23ff.; Aufspaltg. dch. Säuren, Einfluß d. Substit. in d. Homologen 27, 30ff., 86; Darst. dieser Homologen —n 74ff.

Benzoyl-essigsäurementhylester, $C_{19}H_{26}O_3$.
— -methionid, $C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$.
— -methionol, $C_{20}H_{16}O_7S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid u. -methionol.

Benzyl-acetessigsäurementhylester, $C_{21}H_{30}O_3$.
— -benzoxazol, $C_{14}H_{11}ON$.
— -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{16}H_{17}O_4N$.
— -halogenide, Einw. v. Hexamethylentetramin auf substit. —, Mayer-English 417, 63, 64, 75, 77, 78.
— -methionid, $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_8H_{10}O_6S_2$.

Bindschedlers Grün, Einw. v. verd. HCl, Heller 418, 268.

Bis-[phenylmethyläthyl]-pyrazolon, $C_{24}H_{26}O_2N_4$.

Bisulfitverb. d. Acetons, Konstit., Schroeter 418, 180.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$.

Brom-anthranol-methyläther, $C_{15}H_{11}OBr$.
— -fluorenphthaloylsäure, $C_{21}H_{13}O_3Br$.
— -isofenchosäure, $C_{10}H_{15}O_4Br$.
— -methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Br$.

Brom-methionsäure, $CH_3O_6S_2Br$.
— -methylbromanthron, $C_{15}H_{10}OBr_2$.
— -phenanthrensulfosäure, $C_{14}H_9O_3SBr$.
— -phenyl-azohydroxy-anilid, $C_{12}H_{10}ON_3Br$.
— - — - — -toluidid, $C_{13}H_{12}ON_3Br$.
— - — -benzoxazol, $C_{13}H_8ONBr$.

Butyltertiärheptylketon, $C_{12}H_{24}O$.
Butyrylcyclopentan, $C_9H_{16}O$.

C.

Cannizzarosche Reaktion, Verlauf u. katalyt. Beeinflussung der — — bei Aldehyden, Müller 420, 246ff.; quant. Verss. über die — — beim Acetaldehyd, Hammarsten 420, 262ff.

Carbimidodithioazolidin, $C_2H_2ON_2S_2$.

Carbonylverbindungen, Reinigung durch Phenylhydrazin-m-carbonsäure u. durch Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, Willstätter-Schuppli-Mayer 418, 126.

Carboxäthyl-methionid, $C_{20}H_{26}O_6N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.

Carboxyvinyldiacetonamin, $C_9H_{15}O_3N$.

Carvon, $C_{10}H_{14}O$.

Chinizarinhydrür, $C_{14}H_{10}O_4$.

Chinolyl-äthanol, $C_{11}H_{11}ON$.
— -äthyl-äther, $C_{13}H_{15}ON$.
— - — -jodid, $C_{11}H_{10}NJ$.

Chinonditoluidid, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

Chinuclidin, $C_7H_{13}N$.
—e, Meisenheimer 420, 190ff.; — $C_7H_{13}N$ (s. d.) 191ff., Benzochinuclidin (s. d.) 219ff.
— -jodid (von Löffler und Stietzel) exist. nicht, Meisenheimer 420, 196.

Chinuclinchlorid, polym., $(C_7H_8NCl)_x$.

Chlor-aminotoluchinon, $C_7H_6O_2NCl$.

Digitized by Google

Chlor-anthranol-methyläther, $C_{15}H_{11}OCl$.
— -benzaldehyd, C_7H_5OCl.
— -dioxy-aminotoluol, $C_7H_8O_2NCl$.
— - — -toluol, $C_7H_7O_2Cl$.
— -indophenol, $C_{12}H_8O_2NCl$.
— - — -dianilid, $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$.
— -kresol, C_7H_7OCl.
— -methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Cl$.
— -methionsäure, $CH_3O_6S_2Cl$.
— -methylsulfonsäureäthylanilid, $C_9H_{12}O_2NSCl$.
Chlorophyll, Unterss. über —, XX. Über Phytol II, Willstätter-Schuppli u. Mayer 418, 121 ff.
Chlor-oxytoluchinon, $C_7H_5O_3Cl$.
— -phenanthren, $C_{14}H_9Cl$.
— - — -sulfosäure, $C_{14}H_9O_3SCl$.
— -phenylbenzoxazol, $C_{13}H_8ONCl$.
— -salpetersäuretoluchinon, $C_7H_6O_5NCl$.
— -trioxytoluol, $C_7H_7O_3Cl$.
Cumol, C_9H_{12}.
Cyan-amidodithiokohlensäure, $C_2H_2ON_2S$.
— -essigsäure-menthylester, $C_{13}H_{21}O_2N$.
— -sulfid, C_2N_2S.
Cyclo-fenchen, $C_{10}H_{16}$.
— -geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
— -hexane, Konstit. u. phys. Eigenschaft. d. homologen —, von Auwers 420, 87.
— - — -carbonsäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -hexanole, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 94.
— - — -allyläther, $C_9H_{16}O$.
— -hexanone, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 95.
— -hexene, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 93.
— -hexylbenzoxazol, $C_{13}H_{15}ON$.
Cymol, $C_{10}H_{14}$.

D.

Dehydroisofenchosäure, $C_{10}H_{14}O_4$.
Dehydroxydation der Aldehyde, Müller 420, 241 ff.
Diacetessigsäurementhylester, $C_{16}H_{26}O_4$.
Diallyl-chinon-monoxim, $C_{12}H_{13}O_2N$.
— -phenol, $C_{12}H_{14}O$.
— - — -allyläther, $C_{15}H_{18}O$.
Diamino-chlorkresol, $C_7H_9ON_2Cl$.
Dianilino-chinon-phenylimid, $C_{24}H_{19}ON_3$.
— - — -tolylimid, $C_{25}H_{21}ON_3$.
— -methoxyindophenol, $C_{25}H_{21}O_3N_3$.
Diäthyl-acetessigsäurementhylester, $C_{18}H_{32}O_3$.
— -benzol, $C_{10}H_{14}$.
— -ketohexan, $C_{10}H_{20}O$.
— -pentamethylenglykol, $C_{11}H_{22}O_2$.
Dibenzoylessigsäurementhylester, $C_{26}H_{30}O_4$.
Dibrom-dimethylcyclopentanon-carbonsäure, $C_8H_{10}O_3Br_2$.
— -propylmethionid, $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2Br_2$.
— -suberon, $C_7H_{10}OBr_2$.
— -trimethylcycloheptanon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
Dichlor-allyl-oxybenzoesäure, $C_{10}H_8O_3Cl_2$.
— - — -phenol, $C_9H_8OCl_2$.
— -aminokresol, $C_7H_7ONCl_2$.
— -anthracen, $C_{14}H_8Cl_2$.
— -dioxytoluol, $C_7H_6O_2Cl_2$.
— -imidodithioazolidin, $C_2H_2N_2S_2Cl_2$.
— -kresol, $C_7H_6OCl_2$.
— - — -salpetersäurechinitrol, $C_7H_6O_6N_2Cl_2$.
— -methionid, $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2Cl_2$.
— -methionsäure, $CH_2O_6S_2Cl_2$.
— -nitrokresolsalpetersäurechinitrol, $C_7H_5O_8N_3Cl_2$.
— -oxytoluchinon, $C_7H_4O_3Cl_2$.
— -salicylsäure, $C_7H_4O_3Cl_2$.
— -salpetersäuretoluchinon, $C_7H_5O_5NCl_2$.
— -toluchinon, $C_7H_4O_2Cl_2$.
— -trioxytoluol, $C_7H_6O_3Cl_2$.
Di-[dimethylaminoanilino-]chinon, $C_{22}H_{24}O_2N_4$.
Diheptyläther, $C_{14}H_{30}O$.
Dihydro-campherphoron, $C_9H_{16}O$.

Digitized by Google

Dihydro-eucarvon, $C_{10}H_{16}O$.
— - — -dibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -kollidindicarbonsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
— -lutidindicarbonsäure, $C_9H_{11}O_4N$.
— -pyridinderivate, Einw. von $NH_2OH \cdot HCl$, Aufspaltg. und Umwandl. in Pyridine, Skraup 419, 4ff., C-Spaltg. d. p-Isopropyl- u. p-Benzylverb. 10, Konstit der — 12, 64.
Diketo-dimethylcapronsäure, $C_8H_{12}O_4$.
— -oxytetrahydroanthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_5$.
Dimethyl-aminoanthron, $C_{16}H_{15}ON$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -anthron, $C_{16}H_{14}O$.
— -bernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$.
— -butylessigsäure, $C_8H_{16}O_2$.
— -cyclo-hexan, C_8H_{16}.
— - - - - -ol, $C_8H_{16}O$.
— - - - - -on, $C_8H_{14}O$.
— - - -hexen, C_8H_{14}.
— - - -hexylchlorid, $C_8H_{15}Cl$.
— - - -pentanoncarbonsäure, $C_8H_{12}O_3$.
— - - -pentenon-carbonsäure, $C_8H_{10}O_3$.
— -dibutylglykol, $C_{12}H_{26}O_2$.
— -dipropylglykol, $C_{10}H_{22}O_2$.
— -jodpentan, $C_7H_{15}J$.
— -keto-dekan $C_{12}H_{24}O$.
— - — -octan, $C_{10}H_{20}O$.
— -kresionol, $C_{17}H_{20}O_6S_2$.
— -kresomethionol, $C_{17}H_{20}O_6S_2$.
— -methionid, $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_3H_8O_6S_2$.
— - — -diphenylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -mono-butylglykol, $C_8H_{18}O_2$.
— - — -propylglykol, $C_7H_{16}O_2$.
— -oxypentansäure, $C_7H_{14}O_3$.
— -pentanol, $C_7H_{16}O$.
— -pentanon, $C_7H_{14}O$.
— -pentensäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -propylessigsäure, $C_7H_{14}O_2$.
— -pyrazolon, $C_5H_8ON_2$.
— -styrol, $C_{10}H_{12}$.
Dinitro-chlorkresol, $C_7H_5O_5N_2Cl$.
Di-[oxyanilino-]chinon, $C_{18}H_{14}O_4N_2$.
Di-[oxyanilino]-toluchinon, $C_{19}H_{16}O_4N_2$.
Dioxy-anthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_4$.
— -dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_6$.
— -oxanthron, $C_{14}H_{10}O_4$.
Diphenäthyläther, $C_{16}H_{18}O$.
Diphenyl-äthylaceton, $C_{17}H_{18}O$.
— -buttersäure, $C_{16}H_{16}O_2$.
— -methan, $C_{13}H_{12}$.
— -methyl-acetessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3$.
— - — - — -menthylester, $C_{27}H_{34}O_3$.
— - — -äthylglykol, $C_{17}H_{20}O_2$.
— -pentamethylenglykol, $C_{19}H_{22}O_2$.
Dipropyl-cyclo-hexanon, $C_{12}H_{22}O$.
— - — -pentanon, $C_{11}H_{20}O$.
— -phenol, $C_{12}H_{18}O$.
— -salicylsäure, $C_{13}H_{18}O_3$.
— -tetramethylenglykol, $C_{12}H_{24}O_2$.
Dirhodan-diphenylamin, $C_{14}H_9N_3S_2$.
— -triphenylamin, $C_{20}H_{13}N_3S_2$.
Di-tetramethylpiperidylthioharnstoff, $C_{19}H_{38}N_4S$.
Di-trimethyl-piperidinharnstoff, $C_{17}H_{34}ON_4$.
Di- — -piperidylthioharnstoff, $C_{17}H_{34}N_4S$.
Drehungsvermögen, Einfluß der Konstitution auf das — opt. akt. Substanzen, XI., Rupe 420, 1ff., 20; XII. 420, 33ff.

E.

Eisenrhodanid (Ferri), H_2O-frei, Darst., Söderbäck 419, 259.
Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.

F.

Fenchen, $C_{10}H_{16}$.
— -dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$.
Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$.
Fluoren, $C_{13}H_{10}$.
— -benzylcarbonsäure, $C_{21}H_{16}O_2$.
— -phthaloylsäure, $C_{21}H_{14}O_3$.
Fluorenylphthalazon, $C_{21}H_{14}ON_2$.
Formyl-methionid, $C_{18}H_{22}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_2H_4O_7S_2$.

Digitized by Google

G.

Glykole, Pinakolin-Umlag., s. d., s. a. Pinakone.

Grignardsche Reaktion, anorm. Verlauf (Reduktion), Meerwein 419, 130, 145, 159 usw.

Guajacolcarbonsäure, $C_8H_8O_4$.

H.

Hemellithol, C_9H_{12}.

Heterocyclische Verbindungen, Additionsreaktionen u. Ringspaltungen einiger — —, Skraup 419, 1ff.

Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$.

Hexylbenzoxazol, $C_{13}H_{17}ON$.

Hofmannscher Abbau d. Säureamide, Reakt.-Verlauf, Odenwald 418, 316ff.

Hydroaromatische Verbindungen, Bezieh. zw. Konstit. u. phys. Eigensch., v. Auwers 420, 84ff.

Hydroxylamin, Einw. v. HCl- — auf Dihydropyridine (Spaltg. u. Umw. in Pyridine), Skraup 419, 4ff.; von — auf 5-gliedr. Heterocyclen: Benzothiazole, Benzoxazole (2-Aminoverbindungen) 13ff.

I.

Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Indamine, Spaltg. m. verd. Säuren, Heller 418, 259ff.

Indophenole, Spaltg. m. verd. Säuren, Heller 418, 259ff., Synth. v. —n 262, 268ff.

Jod-methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2J$.
— -methionsäure, $CH_3O_6S_2J$.
— -propionsäure, $C_3H_5O_2J$.

Iso-butyl-acetylharnstoff, $C_7H_{14}O_2N_2$.
— - — -benzoxazol, $C_{11}H_{13}ON$.
— - — -isovalerylharnstoff, $C_{10}H_{20}O_2N_2$.
— -fenchylen, $C_{10}H_{16}$.
— -propyl-acetessigsäurementhylester, $C_{17}H_{30}O_3$.
— - — -acetylharnstoff, $C_6H_{12}O_2N_2$.

Iso-propyl-benzol, C_9H_{12}.
— - — -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{12}H_{17}O_4N$.
— - — -isobutyrylharnstoff, $C_8H_{16}O_2N_2$.

K.

Ketodimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_6$.

Ketone, Trenng. dch. Geschwind. d. Semicarbazonbildg., Meerwein 419, 127, 142, 146 usw.

Ketosäuren, Rotationsdispersion der Menthylester einiger —, Kägi 420, 33ff., 55, Titration der Ester mit Brom 83.

Kohlenwasserstoffe, Bezieh. zw. Konstit. u. phys. Eigensch. v. —n der Benzolreihe, v. Auwers 419, 92ff., Darst. dieser — nach Fittigs Synth. u. a. Meth. 95ff.

Kollidindicarbonsäure, $C_{10}H_{11}O_4N$.

Konstitution, Einfluß der — auf das Drehungsvermögen opt.-akt. Substanzen, XI., Rupe 420, 1ff. 20; XII. 420, 33ff. Beziehungen zwischen — u. physikal. Eigensch. hydroaromatischer Verbb., v. Auwers 420, 84ff.

Kresionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.

Kresol, C_7H_8O.

Kresomethionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.

L.

Lepidin, $C_{10}H_9N$.

Leuko-chinizarin, $C_{14}H_{10}O_5$.
— -purpurin, $C_{14}H_{10}O_5$.

Lutidindicarbonsäure, $C_9H_9O_4N$.

M.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Mesitonsäure, $C_7H_{12}O_3$.

Mesitylen, C_9H_{12}.

Methandisulfosäure, $CH_4O_6S_2$.

Methionglykokoll, $C_5H_{10}O_8N_2S_2$.

Methionid, $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$.

Methionide = Äthylanilide von Methionsäuren (s. a. d.).

Digitized by Google

Methionol, $C_{13}H_{12}O_6S_2$.
Methionolamid, s. Methionsäure $CH_4O_6S_2$.
Methion-phenylestersäure, $C_7H_8O_6S_2$.
— -säure, $CH_4O_6S_2$.
— - — -anilid, $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$.
— - — - — -äthylanilid, $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$.
— - — -äthylanilid, $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$.
— - — -diphenyl-amid, $C_{25}H_{22}O_4N_2S_2$.
— - — - — -ester, $C_{13}H_{12}O_6S_2$.
— - — -kresylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— - — -methylanilid, $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$.
— - — -nitranilid, $C_{13}H_{12}O_8N_4S_2$.
— - — -phenetidid, $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$.
Methionylphenylglykokoll, $C_{17}H_{18}O_8N_2S_2$.
Methoxyindophenol, $C_{13}H_{11}O_3N$.
Methyl-acetylcyclopentan, $C_8H_{14}O$.
— -allyl-methionid, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$.
— - — -methionsäure, $C_5H_{10}O_6S_2$.
— -aminocumaran, $C_9H_{11}ON$.
— -anthranol-methyläther, $C_{16}H_{14}O$.
— -äthersalicylsäure, $C_8H_8O_3$.
— -äthyl-benzol, C_9H_{12}.
— - — -keton, C_4H_8O.
— - — -methionid, $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2$.
— - — -pyrazolon, $C_6H_{10}ON_2$.
— -benzimidazol, $C_8H_8N_2$.
— -benzyl-methionid, $C_{25}H_{30}O_4N_2S_2$.
— - — -methionsäure, $C_9H_{12}O_6S_2$.
— -chinolin, $C_{10}H_9N$.
— -cumaron, C_9H_8O.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -dibrompropylmethionid, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2Br_2$.
— -dibutyl-aceton, $C_{12}H_{24}O$.
— - — -essigsäure, $C_{11}H_{22}O_2$.
— -dipropyl-aceton, $C_{10}H_{20}O$.
— - — -essigsäure, $C_9H_{18}O_2$.
Methylenanthrachinon, $C_{15}H_{10}O$.
Methyl-hexylketon, $C_8H_{16}O$.
— -isopropyl-aceton, $C_7H_{14}O$.
— - — -benzol, $C_{10}H_{14}$.
— - — -cyclopentenon, $C_8H_{14}O$.
— -ketohexachlortetrahydrobenzol, $C_7H_4OCl_6$.
Methyl-kresomethionol, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— -mesoanthramin, $C_{15}H_{13}N$.
— -methionid, $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{14}H_{14}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_2H_6O_6S_2$.
— - — -diphenylester, $C_{14}H_{14}O_6S_2$.
— -nonylketon, $C_{11}H_{22}O$.
— -oxäthylcyclopentan, $C_8H_{16}O$.
— -propyl-benzol, $C_{10}H_{14}$.
— - — -pyrazolon, $C_7H_{12}ON_2$.
— -pyrazolon, $C_4H_6ON_2$.
— -stearylketon, $C_{19}H_{38}O$.
— -vinyl-diaceton-alkamin, $C_9H_{19}ON$.
— - — - — -amin, $C_9H_{17}ON$.
Muconsäure, $C_6H_6O_4$.

N.

Naphthyl-benzoxazol, $C_{17}H_{11}ON$.
— -hydrazinsulfosäure, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$.
Naphtholindophenol, $C_{16}H_{11}O_2N$.
Nitro-acetophenon, $C_8H_7O_3N$.
— -benzoyl-methionid, $C_{24}H_{25}O_7N_3S_2$.
— - — -methionsäure, s. — - —-methionid.
— -benzyl-amin, $C_7H_8O_2N_2$.
— - — -methionid, $C_{24}H_{27}O_6N_3S_2$.
— - — -methionsäure, $C_8H_9O_8NS_2$.
— -chlor-dioxytoluol, $C_7H_6O_4NCl$.
— - — -kresol, $C_7H_6O_3NCl$.
— -dichlorkresol, $C_7H_5O_3NCl_2$.
— -kresol, $C_7H_7O_3N$.
— -phenacylsulfosäure, $C_8H_7O_6NS$.
— -phenylazohydroxyanilid, $C_{12}H_{10}O_3N_4$.
Nitroso-allylphenol, $C_9H_9O_2N$.
p- — -aniline, O. Fischers Basen aus —n u. Arylhydrazinen, Bamberger 420, 137ff.
— -aryle, Einw. auf Arylhydrazine, Bamberger 420, 167ff.
— -diallylphenol, $C_{12}H_{13}O_2N$.

O.

Oxy-anilinodiphenylamin, $C_{18}H_{16}ON_2$.
— -anthrachinone, Desmotropie d. Reduktionsprodukte der —, Meyer u. Sander 420, 113ff.

Digitized by Google

Oxy-anthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_3$.
— -anthranol, $C_{14}H_{10}O_2$.
— -anthron, $C_{14}H_{10}O_2$.
— -bromanthron, $C_{14}H_9O_2Br$.
— -dimethylaminodiphenylhydrindoncarbonsäure-lacton, $C_{24}H_{19}O_3N$.
— -diphenylphenylendiamin, $C_{18}H_{16}ON_2$.
— -isopropylsulfosäure, $C_3H_8O_4S$.
— -methoxyallylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -methylphenylamin, $C_{13}H_{13}ON$.
— -oxanthron, $C_{14}H_{10}O_3$.
— -phenacylsulfosäure, $C_8H_8O_5S$.
— -phenyldisulfid, $C_{12}H_{10}O_2S_2$.
— -säuren, Umwandl. von stark methylsubstit. β- — in γ-Lactone, Willstätter, Hatt 418, 150.
— -suberon, $C_7H_{12}O_2$.

P.

Penta-chlortriketohexahydrotoluol, $C_7H_3O_3Cl_5$.
— -methylcyclohexen, $C_{11}H_{20}$.
Phenacylsulfosäure, $C_8H_8O_4S$.
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.
— -synthese, Zur Kenntnis der Pschorrschen — - —, Mayer-English 417, 60ff.
— -dichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$.
— -sulfosäure, $C_{14}H_{10}O_3S$.
Phenole aus — -carbonsäuren s. d.
Phenol-allyläther, $C_9H_{10}O$.
— - —, -Umw. in d. isom. Allylphenole, Claisen 418, 69ff., desgl. v. Aminophenolen 104ff.
— -carbonsäuren (u. Ester), Umwandl. in die Phenole (Absp. v. CO_2) dch. Tertiärbasen, Claisen 418, 76.
Phenyl-aminoindophenol, $C_{18}H_{14}ON_2$.
— -azohydroxy-aminoanilid, $C_{12}H_{12}ON_4$.
— - — -anilid, $C_{12}H_{11}ON_3$.
— - — -bromanilid, $C_{12}H_{10}ON_3Br$.
— - — -dimethylaminoanilid, $C_{14}H_{16}ON_4$.
— - — -toluid, $C_{13}H_{13}ON_3$.
— -benzoxazol, $C_{13}H_9ON$.
— -benzoyl-cyclohexan, $C_{19}H_{20}O$.
Phenyl-benzoyl-essigsäurementhylester, $C_{25}H_{30}O_3$.
— -cyclohexan, $C_{12}H_{16}$.
— -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{15}H_{15}O_4N$.
— -diimidodithioazolidin, $C_8H_7N_3S_2$.
— -hydrazincarbonsäure, $C_7H_8O_2N_2$.
— -lutidindicarbonsäure, $C_{15}H_{13}O_4N$.
— -mercurirhodanid, C_7H_5NSHg.
— -propiolsäure-menthylester, $C_{19}H_{24}O_2$.
— -rhodanid, C_7H_5NS.
— -vinyl-alkohol, C_8H_8O.
— - — -äther, $C_{10}H_{12}O$.
Phthal-aldehyd, $C_8H_6O_2$.
— - — -grün-leukobase, $C_{40}H_{46}N_4$.
— -säure, $C_8H_6O_4$.
Phthalylfluoren, $C_{21}H_{12}O_2$.
Physikalische Eigenschaften, Bezieh. zw. Konstit. u. — — von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, v. Auwers 419, 92ff., 100, Tab. 99; Beziehungen zw. Konstit. u. — — hydroaromat. Verbb. v. Auwers 420, 84ff.
Phytol, $C_{20}H_{40}O$.
Picolin, C_6H_7N.
Pinakolinumlagerung, Meerwein (4. Mitt.) 417, 255ff.; (5. Mitt.) 419, 121ff., Verlauf 122, 150, — bei asymm. Pinakonen, Einfl. d. Substit. 122, 124, 131; Haftfestigkeit der verschied. Radik. 154, 156.
Pinakone (s. a. Pinakolinumlagerung), Spaltg. dch. Hitze oder Alkali, Meerwein 419, 170.
Pinolen, $C_{10}H_{16}$.
Piperidyl-äthanol, $C_7H_{15}ON$.
— -äthyljodid, $C_7H_{14}NJ$.
Prehnitol, $C_{10}H_{14}$.
Propenylphenol, $C_9H_{10}O$.
Propionyl-cyclohexanon, $C_9H_{16}O$.
— -methionid, $C_{20}H_{26}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.
Propyl-benzol, C_9H_{12}.
— -butyrylcyclopentan, $C_{12}H_{22}O$.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

Digitized by Google

Propylidendisulfosäure, $C_3H_8O_6S_2$.
Propyl-isopropylketon, $C_7H_{14}O$.
— -phenol, $C_9H_{12}O$.
— -salicylsäure, $C_{10}H_{12}O_3$.
— -tertiärhexylketon, $C_{10}H_{20}O$.
— -tetramethylenglykol, $C_9H_{18}O_2$.
Pseudocumol, C_9H_{12}.
Pulegenon, $C_9H_{14}O$.
Pyrazolone, Alkylierung durch Na-Alkoholat, Wolff u. Thielepape **420**, 275ff.
Pyrazolylpyrazolon, $C_8H_{10}ON_4$.
Pyridyl-äthanol, C_7H_9ON.
— -äthyl-chlorid, C_7H_8NCl.
— - — -jodid, C_7H_8NJ.

Q.

Quecksilber-derivate des Äthylens, Manchot **420**, 170ff.
— -salze, Konstit. d. Einwirk.-Prodd. v. — auf Acetylene u. a. Phenylvinyläther, Manchot **417**, 93ff.

R.

Rhodan, Studien über das freie —, Söderbäck **419**, 217ff.; Darst. v. — -Lösungen 222, 228, 235, Isolierung des —s 236, Mol.-Gew. 305; Verhalten 243ff.: Einw. a. Metalle (Zn, Cd, Hg, Al, Sn, As, Sb, Fe, Mn, Ni, Co, Ag, Au) 244ff., a. metallogr. Verbb. $[(C_6H_5)_2Hg$, $(C_2H_5)_2Zn]$ 266ff., a. arom. Amine 270ff., a. Phenol 279, a. Hg- u. Ag-Jodid 283, a. CdJ_2 286, a. Hg-, Sn- u. Cu-Rhodanür 289ff., a. H_2O 293, a. $Hg(CN)_2$ 295, Add. v. NO 298ff., v. HCl 304ff.
— -anilin, $C_7H_6N_2S$.
— -dihydrochlorid, $C_2H_2N_2S_2Cl_2$.
— -dimethylanilin, $C_9H_{10}N_2S$.
— -hydrat, $C_2H_2ON_2S_2$.
— -hydrochlorid, $C_2HN_2S_2Cl$.
— -phenol, C_7H_5ONS.
Ringspaltungen heterocycl. Verbb. Skraup **419**, 1ff.
Ringveränderungen bei der H_2O-Abspalt. aus alicycl. Alkoholen, Meerwein **417**, 255ff.
Rotationsdispersion, normale und anomale — und deren Berechnungen, Akermann **420**, 1ff.; — der Menthylestereiniger Ketosäuren, Kägi **420**, 33ff., 55.

S.

Salpetersäure, Einw. auf Halogenderivv. v. o-Alkylphenolen (Salpetersäure-Chinitrole), Zincke **417**, 191ff.
Säureamide, Einw. v. alkalischer Bromlösung, Reaktionsverlauf, Odenwald **418**, 316ff., desgl. a. Gemische zweier — 324ff.
Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.
Seitenketten, aliphat. Verbb. mit zahlreichen —, Willstätter und Hatt **418**, 148ff.
Semicarbazone (s. a. Ketone), Bildgs.-Geschwind. u. -möglichkeiten, Meerwein **419**, 127, 142, 146, 169.
Spaltbarkeit dch. Alkali v. Acylmethioniden u. v. β-Ketosäurederivaten: Abhäng. v. Anwesenheit anderer Angriffspunkte, Schroeter **418**, 181, 182.
Styryl-benzoxazol, $C_{15}H_{11}ON$.
— -benzoylessigsäurementhylester, $C_{28}H_{34}O_3$.
Suberon, $C_7H_{12}O$.

T.

Tetra-äthylglykol, $C_{10}H_{22}O_2$.
— -[dimethylaminophenyl]-xylol, $C_{40}H_{46}N_4$.
— -hydro-chinolyl-äthanol, $C_{11}H_{15}ON$.
— - - - - -äthyljodid, $C_{11}H_{14}NJ$.
— -methyl-acetyl-cyclo-pentan, $C_{11}H_{20}O$.
— - - - - - - -penten, $C_{11}H_{18}O$.
— - - -cyclo-hexan, $C_{10}H_{20}$.
— - - - - - - -ol, $C_{10}H_{20}O$.
— - - - - -hexen, $C_{10}H_{18}$.
— - - - -hexylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$.
— - - -hexansäure, $C_{10}H_{20}O_2$.
— - - -hexensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - - -oxäthylcyclopentan, $C_{11}H_{22}O$.

Digitized by Google

Tetra-methyl-oxyhexansäurelacton, $C_{10}H_{18}O_2$.
Terpene u. ätherische Öle, zur Kenntnis der — —, Wallach, Abh. CXXVI, **418**, 36ff.
Tertiärbutylbenzoxazol, $C_{11}H_{13}ON$.
Thiuret, $C_8H_7N_3S_2$.
Toluol-sulfon-methyl-anthranilsäure, $C_{15}H_{15}O_4NS$.
— - - - - -anthranyl-methionid, $C_{32}H_{35}O_7N_3S_3$.
— - - - - - - - -methionsäure, s. — - - - - - - -methionid.
Tolyl-äthylcarbinol, $C_{10}H_{14}O$.
— -azo-hydroxy-anilid, $C_{13}H_{13}ON_3$.
— - - - - -bromanilid, $C_{13}H_{12}ON_3Br$.
— -benzoxazol, $C_{14}H_{11}ON$.
— -chinonimid, $C_{13}H_{11}ON$.
Triaceton-alkamin, $C_9H_{19}ON$.
— -amin, $C_9H_{17}ON$.
Triallylphenol, $C_{15}H_{18}O$.
Triäthylessigsäure, $C_8H_{16}O_2$.
Trichlor-dioxytoluol, $C_7H_5O_2Cl_3$.
— -kresol, $C_7H_5OCl_3$.
— - - -salpetersäurechinitrol, $C_7H_5O_6N_2Cl_3$.
— -mercuriacetaldehyd, s. Acetylen C_2H_2.
Trimethyl-äthylbenzol, $C_{11}H_{16}$.
— -benzol, C_9H_{12}.
— -cyclo-hexan, C_9H_{18}.
— - - - - -carbonsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - - - - -ol, $C_9H_{18}O$.
— - - - - -on, $C_9H_{16}O$.
— - - -hexen, C_9H_{16}.
— - - - - -on, $C_9H_{14}O$.
— - - -hexylchlorid, $C_9H_{17}Cl$.
Trimethyl-isopropylcyclopenten, $C_{11}H_{20}$.
— -oxy-pentansäure, $C_8H_{16}O_3$.
— - - - - -lacton, $C_8H_{14}O_2$.
— -piperidin-eso-thioharnstoff, $C_9H_{16}N_2S$.
— - - -harnstoff, $C_9H_{19}ON_3$.
— - - -phenyl-harnstoff, $C_{15}H_{23}ON_3$.
— - - - - -thioharnstoff, $C_{15}H_{23}N_3S$.
— -piperidylcarbaminsäure, $C_9H_{18}O_2N_2$.
Tri-(nitrobenzyl-)trimethylentriamin, $C_{24}H_{24}O_6N_6$.
Trioxyanthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_5$.
Tripropylphenol, $C_{15}H_{24}O$.
Tropeine des Vinyldiacetonalkamins, Harries **417**, 172ff.

V.

Valenzlinienverteilung, Beitrag zur Lehre d. —, Skraup **419**, 1ff.
Valer-diaceton-alkamin, $C_{11}H_{23}ON$.
— - - -amin, $C_{11}H_{21}ON$.
Vinyl-chinolin, $C_{11}H_9N$.
— -diaceton-alkamin, $C_8H_{17}ON$.
— - - -amin, $C_8H_{15}ON$.
— -methionsäure, $C_3H_6O_6S_2$.
— -pyridin, C_7H_7N.

Z.

Zinnrhodanid (Verb. m. Äther), Darst., Söderbäck **419**, 255, 292.
Zinnrhodanür, Darst., Söderbäck **419**, 291.

Digitized by Google

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, elektrochem. u. chem. Oxydation (Dehydroxydation), Cannizzarosche Reaktion, (Einfl. v. Katalysat.), Müller 420, 241ff.

1 III

$CH_4O_6S_2$ Methionsäure (Methandisulfosäure), u. Verwendung zu Synthesen, Schroeter 418, 161ff.; Darst. der Säure 183; Salze (Ba, Ca, Ag, Pb, Cu, Hg, mono- u. di-Hydrazin-) 191—193, katal. Wirkg. d. Ag-Salzes 165, 198; Chlorid: Konstit., 2 Modif. 166, Darst. 194, Einw. v. NH_3 167, 209, v. Alkoholen 199; Alkylester: 164, 196, 199 (Methylestersäure, Dimethyl- u. Diäthylester) Verwendg. z. Ätherbildg. 164, 200; Arylester: Verh. 167ff., Diphenylester = „Methionol" (s. d.) 204, o-, m- u. p-Kresylester = „Kresomethionole" 208, Guajacol- u. Brenzcatechinester 209; Amide u. Anilide: Darst., Verh. 168, 170ff., Amidsäurephenylester (Methionolamid) 211, Amidsäure (Ba-Salz), Diamid (Monobenzoylverb. dess. 214) 213, Äthylamid 214, Glykokoll- u. Phenylglykokollester-Verbb. (s. d.) 215, Anilid, Methyl-, Äthyl-anilid („Methionid"), Phenetidid usw. u. Deriv. ders. (s. a. d.) 218ff.; Phenyl- u. Benzoylhydrazid 222, 223; Mono- u. Di-alkylierung v. — -alkylestern 223, v. — -arylestern (Methionolen) 224ff., v. — -alkylaniliden (Methioniden) 173, 174, 227ff. (s. d. C-Alkylmethionsäuren); Acylierung v. Methionolen u. Methioniden 175, 176, 235ff. (s. d. Acyl-methionole u. -methionide); Halogenmethionide 243, 244; Spaltungen der — u. d. Alkyl- u. Acyl- — 177ff., 246ff.; Spaltungen d. Dimethyl-methionols u. -methionids 179, 248; desgl. der Acylmethionole u. -methionide (Einfluß anderer angreifbarer Gruppen 181) 181ff., 250ff.

1 IV

$CH_2O_6S_2Cl_2$ Dichlormethionsäure, Äthylanilid = „Dichlormethionid", Schroeter 418, 244.

$CH_3O_6S_2Cl$ Chlormethionsäure, Äthylanilid = „Chlormethionid", Schroeter 418, 243.

$CH_3O_6S_2Br$ Brommethionsäure, Äthylanilid = „Brommethionid", Schroeter 418, 243.

$CH_3O_6S_2J$ Jodmethionsäure, Äthylanilid = „Jodmethionid", Schroeter, 418, 244.

Digitized by Google

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, Produkte der Einw. d. dunklen elektr. Entladung auf —, Kaufmann 417, 34ff., Konstit. 44, Apparatur 45, flüssig. u. festes Polym.-Prod. 39, 40, 48, 51, Autoxydation (photogr. Wirkg.) d. Prod. 40, 41, 52, Add. v. Br 42, 54, Ag-Salz 43, 55, Oxyd. 43, 56ff. (Benzoesäure, Iso- u. Terephthalsäure). Konstit. d. Einwirk.-Prod. v. — auf $HgCl_2$, „Trichlormercuriacetaldehyd", Manchot 417, 93ff., 102. Einw. v. rauchender H_2SO_4 auf —: Methionsäure (Methandisulfosäure), Schroeter 418, 161ff., 183; Bildg. v. Phenol 162, 187.

C_2H_4 Äthylen, Konstit. d. Hg-Derivate (Einw.-Prodd. v. $Hg(NO_3)_2$ + KOH bzw. v. Hg-Acetat), Manchot 420, 170ff.; „Äthanol-Hg-Salze" = $[C_2H_4.Hg(OH)]X$ 174ff., 184, Bichromat 185, Benzoylverb. 188, Einw. v. J u. v. Jodalkylen 187; „Äthyläther-Hg-Salze" = $2C_2H_4.Hg_2OJ_2$ 176—179, 188; Add. v. — an $HgCl_2$ 182.

2II

C_2H_4O Acetaldehyd, elektrochem. u. chem. Dehydroxydation, Müller 420, 252ff. Quant. Verss. über die Cannizzarosche Reaktion des —, Hammarsten 420, 262ff.

C_2N_2S Cyansulfid, aus $Hg(CN)_2$ + Rhodan, Söderbäck 419, 297.

2III

$C_2H_4O_4S$ Acetaldehydsulfosäure, aus Formylmethionid, Ba-Salz, Schroeter 418, 182, 253.

$C_2H_4O_7S_2$ Formylmethionsäure (Acetaldehyddisulfosäure), Äthylanilid („Formylmethionid"), Schroeter 418, 236, Spaltg. durch HCl 182, 252, 253.

$C_2H_6O_6S_2$ Methylmethionsäure (Äthylidendisulfosäure), Ba-Salz, Schroeter 418, 224, Säure 230, Phenylester 224, Kresylester 226, Äthylanilid (Methylmethionid) 228, Äthylphenetidid 229, Chlorid 230, Spaltg. 247.

2IV

$C_2HN_2S_2Cl$ „Hydrochlorid" des Rhodans, Darst., Söderbäck 419, 309, Konstit. 319.

$C_2H_2ON_2S$ Cyanamidodithiokohlensäure, K-Salz, Söderbäck 419, 314.

$C_2H_2ON_2S_2$ Carbimidodithioazolidin („Rhodanhydrat"), Darst., Söderbäck 419, 310, Einw. v. Alkali 314, Konstit. 315.

$C_2H_2N_2S_2Cl_2$ „Dihydrochlorid" des Rhodans, Dichlorimidodithioazolidin, Darst., Söderbäck 419, 308, Einw. v. H_2O 310, Konstit., Einw. v. Anilin 316, 317.

Digitized by Google

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Naphthylhyrazon-4-sulfosäure (K-Salz), Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 129.

3 III

$C_3H_5O_2J$ α-Jodpropionsäure, Einw. v. — -Ester auf Homologe des Acetons, Willstätter u. Hatt 418, 148ff.

C_3H_5NS Äthylrhodanid, aus Zn-Äthyl u. Rhodan, Söderbäck 419, 270.

$C_3H_6O_6S_2$ Vinylmethionsäure, K-Salz und Oxydation dess., Schroeter 418, 163, 189.

$C_3H_8O_4S$ α-Oxyisopropylsulfosäure, Na- u. Ba-Salz, Bildg. a. Dimethylmethionsäure, Schroeter 418, 179, 248, 250, Untersch. v. Aceton-Na-bisulfit 180.

$C_3H_8O_6S_2$ Äthylmethionsäure (α-Propylidendisulfosäure), Ba-Salz u. Phenylester, Schroeter 418, 224, 225, Säure, Äthylanilid („Äthylmethionid") u. -phenetidid 231.
Dimethylmethionsäure, Phenylester, Schroeter 418, 225, Kresylester 226, Äthyl-anilid u. Methyl- u. Äthyl-phenetidid 233.

C_4-Gruppe.

C_4H_8O Methyläthylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Maier 418, 127.

4 III

$C_4H_6ON_2$ 3-Methylpyrazolon, Methylierung u. Spaltung durch CH_3ONa, Wolff u. Thielepape 420, 276, 278, desgl. Einw. v. C_2H_5ONa u. C_3H_7ONa 280.

$C_4H_8O_6S_2$ Allylmethionsäure, Ba-Salz, Äthylanilid („Allylmethionid"), Dibromid, Schroeter 418, 231, 232.

$C_4H_{10}O_6S_2$ Äthylmethylmethionsäure, Phenylester, Schroeter 418, 226, Äthylanilid 234.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8ON_2$ 3,4-Dimethyl-pyrazolon, aus 3-Methyl- —, Wolff u. Thielepape 420, 276, 279.

$C_5H_{10}O_2N_2$ Äthylacetylharnstoff, Odenwald 418, 335.

$C_5H_{10}O_6S_2$ Methylallylmethionsäure, Äthylanilid („Methylallylmethionid") u. Dibromid dess., Schroeter 418, 234.

5 IV

$C_5H_{10}O_8N_2S_2$ Methionylglykokoll, Diäthylester, Schroeter 418, 215.

Digitized by Google

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 104.

6 II

C_6H_6O Phenol, Mono-, Di- u. Triallylverbb., Claisen **418**, 69ff. Bildg. v. — aus Acetylen + rauch. H_2SO_4, Schroeter **418**, 162, 187.

$C_6H_6O_4$ Muconsäure, Oxydation, Behrend u. Heyer **418**, 294ff., Konstit. 295, Oxyd. m. $KMnO_4$ 296, 298, m. $NaClO_3 + OsO_4$ 297, 306.

C_6H_7N γ-Picolin, Gewinnung aus rohem β-Picolin, $HgCl_2$-Verb., Meisenheimer **420**, 197, Einw. v. CH_2O 199.

$C_6H_{10}O_4$ a,a-Dimethylbernsteinsäure, Toivonen **419**, 185, 216.

$C_6H_{10}O_8$ r-Idozuckersäure, aus Muconsäure, Behrend u. Heyer **418**, 297, 308, 314, Cu-Salz, Phenylhydrazid 315.
Schleimsäure, Synthese aus Muconsäure, Behrend u. Heyer **418**, 294ff., 301ff., 307ff., 311, Diäthylester 312.

$C_6H_{12}N_4$ Hexamethylentetramin, Einw. auf o- u. p-Nitrobenzylchlorid, Add.-Prodd. usw., Mayer-English **417**, 63, 64, 75, 77; desgl. auf Chlorbenzylchloride 64, 78.

6 III

$C_6H_{10}ON_2$ 3-Methyl-4-äthylpyrazolon, aus 3-Methylpyrazolon, Wolff u. Thielepape **420**, 280.

$C_6H_{12}O_2N_2$ Äthylpropionylharnstoff, Odenwald **418**, 333.
Isopropylacetylharnstoff, Odenwald **418**, 339.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 105.

7 II

C_7H_6O Benzaldehyd, elektrochem. u. chem. Dehydroxydation, Müller **420**, 253ff.

$C_7H_6N_2$ Benzimidazol, Verh. gegen NH_2OH, Skraup **419**, 14, 71, Cu-Salz 16, 70, andere Salze 71, Methylierung 72.

C_7H_7N γ-Vinylpyridin, u. Pikrat, Meisenheimer **420**, 208, Oxyd. 210.

C_7H_8O o-Kresol, Halogenderivate u. HNO_3-Derivv. ders., Zincke **417**, 191ff., Einw. v. Cl 206.

$C_7H_{10}O_2$ Verb. aus Dibrom-1,2-methylcyclohexanon + Alkali, Einw. v. Br, Wallach **418**, 52.

$C_7H_{12}O$ Suberon, Einw. v. Br u. Verh. des Dibromids, Wallach **418**, 68.

Digitized by Google

$C_7H_{12}O_2$ Cyclohexancarbonsäure, Meerwein **417**, 260.
3,4-Dimethyl-Δ^1-pentensäure, Äthylester, Willstätter u. Hatt **418**, 153.
1,1-Methylcyclopentancarbonsäure, Meerwein **417**, 263.
2-Oxysuberon (von Kötz) ist Cyclohexancarbonsäure, Meerwein **417**, 260.

$C_7H_{12}O_3$ Mesitonsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen **419**, 182, 207, Semicarb. 207, Phenylhydr. 208.

$C_7H_{12}O_6$ α,α-Dioxy(α-Keto)-β,β-dimethylglutarsäure, Toivonen **419**, 185, 215.

$C_7H_{13}N$ Chinuclidin, Meisenheimer **420**, 190ff., Verh. 194, Synth. 197ff., Pikrat 213, freies — u. Eig. 215 bis 218, Pt-, Au-Salz, Jodäthylat (u. Pt-Salz dess.) 218.

$C_7H_{14}O$ 2,3-Dimethyl-4-pentanon (Methylisopropylaceton), Darst., Willstätter u. Hatt **418**, 151, Oxim, Red. 152, Einw. v. α-Jodpropionester + Mg 157.
Propylisopropylketon, u. Semicarb., Meerwein **419**, 139, 140.

$C_7H_{14}O_2$ Dimethylpropylessigsäure, Meerwein **419**, 141.

$C_7H_{14}O_3$ 3,4-Dimethyl-3-oxypentansäure-4, Äthylester, H_2O-Absp., Willstätter u. Hatt **418**, 153.

$C_7H_{15}J$ 2,3-Dimethyl-4-jodpentan, Willstätter u. Hatt **418**, 152.

$C_7H_{16}O$ 2,3-Dimethyl-4-pentanol, u. Jodid, Willstätter u. Hatt **418**, 152.

$C_7H_{16}O_2$ Dimethylmonopropylglykol, Entstehg., Meerwein **419**, 136, Eig., Umlag. 138, 139.

7 III

$C_7H_3O_3Cl_5$ Pentachlor-2,4,5-triketohexahydrotoluol, Zincke-Schürmann **417**, 239, 249, Red. 250.
— -2,5,6- —, Zincke-Schürmann **417**, 237, 244.

$C_7H_4OCl_6$ 1-Methyl-2-ketohexachlortetrahydrobenzol, Zincke **417**, 203, Red. 204.

$C_7H_4O_2Cl_2$ 4,5-Dichlor-2,3-toluchinon, Zincke **417**, 217.

$C_7H_4O_3Cl_2$ 3,6-Dichlor-4-oxytoluchinon, u. Eurhodol mit o-Phenylendiamin, Zincke-Schürmann **417**, 251.
3,5-Dichlorsalicylsäure, Methylester, Allyläther (u. CO_2-Absp. dess.) u. Methylester-allyläther, Claisen **418**, 85.

C_7H_5ON Benzoxazol, Einw. v. NH_2OH, Skraup **419**, 14ff., 67.

C_7H_5OCl o- u. p-Chlorbenzaldehyd, a. d. Benzylchloriden + Hexamethylentetramin, Mayer-English **417**, 64, 78.

$C_7H_5OCl_3$ 3,4,5-Trichlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke **417**, 204, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 208.

Digitized by Google

3,5,6- — -o- — u. Benzoylverb., Zincke 417, 205, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 217.

$C_7H_5O_2Cl_3$ 2,5,6-Trichlor-3,4-dioxytoluol, u. Diacetyl- u. Dimethoxyverb., Zincke 417, 216.
4,5,6- — -2,3- — u. Diacetyl- u. Dimethoxyverb., Zincke 417, 216, 224.

$C_7H_5O_3Cl$ 5-Chlor-2-oxy-p-toluchinon, u. Einw. v. o-Phenylendiamin, Zincke 417, 231.

C_7H_5NS Benzothiazol, Einw. v. NH_2OH, Skraup 419, 13ff., 65.
Phenylrhodanid, a. Hg-Phenyl u. Rhodan, Söderbäck 419, 267.

$C_7H_6ON_2$ 2-Aminobenzoxazol, aus Benzoxazol + NH_2OH, Skraup 419, 14ff., 68.

$C_7H_6OCl_2$ 3,5-Dichlor-o-kresol, Zincke 417, 206, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 221.
4,5- — -o- — u. Benzoylverb., Zincke 417, 207, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 232.

$C_7H_6O_2Cl_2$ 4,5-Dichlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 214, Einw. v. Cl 195, 215, Oxyd. 217.

$C_7H_6O_3Cl_2$ 3,6-Dichlor-2,4,5-trioxytoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 239, 250, Oxyd. 251.

$C_7H_6N_2S$ 2-Aminobenzothiazol, aus Benzothiazol + NH_2OH, Skraup 419, 13, 66.
p-Rhodananilin, aus Anilin u. Rhodan, Söderbäck 419, 271, Konstit. 273.

C_7H_7OCl 4-Chlor-o-kresol, u. Benzoylverb., Zincke 417, 207, Einw. v. HNO_3 202, 234.
6- — -o- —, Einw. v. HNO_3, Zincke 417, 202, 234.

$C_7H_7O_2Cl$ 5-Chlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 226.

$C_7H_7O_2Br_3$ Tribromid aus d. Verb. $C_7H_{10}O_2$ aus Dibrom-1,2-methylcyclohexanon, Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 52.

$C_7H_7O_3N$ 4-Nitro-o-kresol, Einw. v. Cl, Zincke-Schürmann 417, 239, 246.
6- — -o- —, Einw. v. Cl, Zincke-Schürmann 417, 237, 240.

$C_7H_7O_3Cl$ 3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 245.
5- — -2,3,6- —, u. Triacetylverb., Zincke 417, 230, Oxyd. 231.

$C_7H_8O_2N_2$ Phenylhydrazin-m-carbonsäure, Verwendg. zur Reinigung von Carbonylverbb., Willstätter-Schuppli-Mayer 418, 126, Verbb. m. Methyläthyl-, Methylhexyl-, Methylnonyl-, Methylstearylketon- u. m. Carvon 127, 128.
o-Nitrobenzylamin, u. Pikrat, Mayer-English 417, 76, 77.

$C_7H_8O_6S_2$	Methionphenylestersäure, Amid (= Methionolamid), Schroeter 418, 211.
C_7H_8NCl	γ-Pyridyläthylchlorid, u. Chlorhydrat, Pikrat, Pt-Verb., Meisenheimer 420, 205, Umlag. zum polym. Chinuclinchlorid 207.
$(C_7H_8NCl)_x$	polym. Chinuclinchlorid, Meisenheimer 420, 196, 207.
C_7H_8NJ	γ-Pyridyläthyljodid, Darst., Jodhydr., Pikrat, Meisenheimer 420, 202—204, Verh. 205, Einw. v. alkoh. Kali 208.
C_7H_9ON	γ-Pyridyläthanol, Darst., Pikrat, Pt-Salz, Meisenheimer 420, 199—202, Red. 211.
$C_7H_{10}OBr_2$	Dibromsuberon, Darst., Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 68.
$C_7H_{12}ON_2$	3-Methyl-4-propylpyrazolon, Wolff u. Thielepape 420, 280.
$C_7H_{14}O_2N_2$	Isobutylacetylharnstoff, Odenwald 418, 331.
$C_7H_{14}NJ$	γ-Piperidyläthyljodid, Jodhydrat, Meisenheimer 420, 212.
$C_7H_{15}ON$	γ-Piperidyläthanol, Meisenheimer 420, 211.

7 IV

C_7H_5ONS	p-Rhodanphenol, a. Phenol u. Rhodan, Söderbäck 419, 279, Konstit. 280, a. Rhodananilin 282.
$C_7H_5O_3NCl_2$	3-Nitro-4,5-dichlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 210, 232, Red. 211.
$C_7H_5O_5NCl_2$	4,5-Dichlor-2-salpetersäure-o-toluchinon, Zincke 417, 213, 233, Red. 214.
$C_7H_5O_5N_2Cl$	3,5-Dinitro-4-chlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 234. 3,5- — -6- — -o- —, u. Acetylverb., Zincke 417, 234. 4,5- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 239, 247, Acetylverb., Red. 248. 5,6- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 237, 241, Acetylverb., Red. 242.
$C_7H_5O_6N_2Cl_3$	3, 4, 5 - Trichlor - o - kresol - salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 194ff., 208, Umwandll. 209ff. 3,5,6- — -o- — - —, Zincke 417, 197ff., 217, Umwandll. 218ff.
$C_7H_5O_8N_3Cl_2$	4,5 - Dichlor - 3 - nitro-o-kresol-salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 201, 231, Umwandll. 232, 233.
C_7H_5NSHg	Phenylmercurirhodanid, Söderbäck 419, 268.
$C_7H_6O_2NCl$	3,4-Chloramino-p-toluchinon, Zincke-Schürmann 417, 240, 253.
$C_7H_6O_3NCl$	3-Nitro-5-chlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 222. 4- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 239, 246, Acetylverb., Einw. v. HNO_3 247. 6- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 237, 240, Acetylverb., Einw. v. HNO_3 241.

Digitized by Google

$C_7H_6O_4NCl$ 6-Nitro-5-chlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 228.

$C_7H_6O_5NCl$ 5-Chlor-2-salpetersäure-o-toluchinon, Zincke 417, 224, Red. 200, 226ff.

$C_7H_6O_6N_2Cl_2$ 3,5-Dichlor-o-kresol-salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 199ff., 221, Umw. 222ff.

$C_7H_7ONCl_2$ 3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol, u. Di- u. Triacetylverb., Zincke 417, 211.
3- — -5,6- — -o- —, u. Diacetylverb., Zincke 417, 219, Einw. v. Cl 220.

$C_7H_7ON_2Cl$ Imidchinon aus 4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol, Zincke-Schürmann 417, 240, 252.

C_7H_8ONCl 3-Amino-5-chlor-o-kresol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 223, Einw. v. Cl 224.

$C_7H_8O_2NCl$ 6-Amino-5-chlor-2,3-dioxytoluol, u. Tri- u. Tetraacetylverb., Zincke 417, 200, 227, Einw. v. Cl 230.
3-Chlor-2,5-dioxy-4-aminotoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 253.

$C_7H_9ON_2Cl$ 4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 239, 248, Azin mit Phenanthrenchinon, Einw. v. Cl 249, Oxyd. an Luft 240, 252, desgl. m. $FeCl_3$ 253.
5,6- — -3- — -o- —, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 237, 242, Azin m. Phenanthrenchinon, Einw. v. Cl 244.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Äthylbenzol, phys. Eig., v. Auwers 419, 105.
o-, m- u. p-Xylol, phys. Eig., v. Auwers 419, 107, 108.

C_8H_{14} 1,2-Dimethylcyclohexen-1, Meerwein 417, 257, 268, Dibromid 268, Nitrosochlorid, Nitrolpiperidid 269.
1,2- — (-3 u. -4, Gemisch), Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 100.

C_8H_{16} 1,2-Dimethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 97.
1,4- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 98.

8 II

$C_8H_6O_2$ o-Phthalaldehyd, Kondens. mit Dimethylanilin, Weitz 418, 1ff., 12, 13, 15.

$C_8H_6O_4$ Phthalsäure, Kond. v. — -äthylester m. Fluoren, Wislicenus u. Neber 418, 274ff., 280.

C_8H_8O Phenylvinylalkohol, Verb. mit HgCl(OH), Manchot 417, 104.

$C_8H_8O_3$ Methyläthersalicylsäure, Claisen 418, 87.

$C_8H_8O_4$ Guajacolcarbonsäure, Methylester u. Allyläther dess., Claisen 418, 116.

Digitized by Google

$C_8H_8N_2$ 1-Methylbenzimidazol, Darst., Verh. geg. NH_2OH, Skraup **419**, 72.

$C_8H_{10}O_3$ 5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen **419**, 182, 184, 208, Semicarb., Phenylhydr., Methylester 210, Identität m. einer Säure $C_8H_{10}O_3$ v. Perkin jr., Thorpe u. Walker 186, 211, Einw. v. Br 188, 212, Red. 213, Oxyd. 185, 214.

$C_8H_{11}N$ 1-Amino-3-äthylbenzol (m-Äthylanilin), Darst., Mayer-English **417**, 66, 83, Überf. in 1-Nitril 85.

Dimethylanilin, Kondens. mit o-Phthalaldehyd, Weitz **418**, 1ff., 12, 13, 15.

$C_8H_{12}O_3$ 5,5-Dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure, Toivonen **419**, 213.

$C_8H_{12}O_4$ α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen **419**, 182, 204, Oxyd. mit H_2O_2 207, Einw. v. Basen 184, 208.

$C_8H_{14}O$ 1,2-Dimethylcyclohexanon-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers **420**, 99, Semicarbazon 100.

1,1-Methylacetylcyclopentan, u. Semicarb., Meerwein **417**, 264, Red. 267.

$C_8H_{14}O_2$ 2,3,4-Trimethyl-2-oxypentansäure(-4)-lacton, Willstätter u. Hatt **418**, 155.

$C_8H_{15}Cl$ 1,2-Dimethylcyclohexylchlorid-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers **420**, 96.

1,4- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers **420**, 98.

$C_8H_{16}O$ 1,2-Dimethylcyclohexanol-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers **420**, 96.

1,2- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers **420**, 99.

Methylhexylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 127.

1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan, Darst., Meerwein **417**, 257, 267, H_2O-Absp.: Bildg. v. 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen 257ff., 268.

$C_8H_{16}O_2$ Dimethyl-n-butylessigsäure, Meerwein **419**, 149.

Triäthylessigsäure, Meerwein **419**, 153, Na-Salz 154.

$C_8H_{16}O_3$ 2,3,4-Trimethyl-3-oxypentansäure-4, Äthylester, Willstätter u. Hatt **418**, 154, Umwandl. in d. Lacton d. 2,3,4- — -2- — -4 155.

$C_8H_{18}O_2$ Dimethylmonobutylglykol, Darst., Meerwein **419**, 145.

$C_8H_{18}N_2$ p-Aminotrimethylpiperidin, α- u. β-Form, Darst., Isomerie, Dithiocarbaminate, Eso-Thioharnstoff, Di- — -thioharnstoffe, Harries **417**, 108ff., 135ff. Vers. zur Darst. v. andern Derivaten mit Para-Ringschluß 114, 147ff., Einw. v. $CSCl_2$ 147, 151, v. $ClCO_2C_2H_5$ 148, 151, v. CO_2 150; Dibenzoylverb. 153, 157, Phenyl-harnstoff u. -thioharnstoff 154, 158, 160, Harnstoff 156, 160, symm. Di- — -harnstoff 157, 162.

Digitized by Google

8 III

$C_8H_7O_3N$ m-Nitroacetophenon (Methyl-3-nitrophenylketon), Darst., Red. z. Amin, Mayer-English **417**, 82, 83.

$C_8H_7N_3S_2$ Phenyldiimidodithioazolidin (Thiuret), a. Rhodandihydrochlorid, HCl- u. HJ-Verb., Söderbäck **419**, 317, 318.

$C_8H_8O_4S$ ω-Phenacylsulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 254.

$C_8H_8O_5S$ o-Oxyphenacyl-ω-sulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 255.

C_8H_9ON m-Amidoacetophenon, Darst., Azin, Hydrazon u. N_2-Spaltg. dess., Mayer-English **417**, 83, 84.

$C_8H_{10}ON_4$ Pyrazolylpyrazolon, Wolff u. Thielepape **420**, 281.

$C_8H_{10}O_3Br_2$ 1,2-Dibrom-5,5-dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure, u. Red., Toivonen **419**, 188, 212.

$C_8H_{10}O_6S_2$ Benzylmethionsäure, Äthylanilid („Benzylmethionid"), Schroeter **418**, 232.

$C_8H_{15}ON$ Vinyldiacetonamin, Acetylverb. (u. Oxim ders.), Harries **417**, 131, 132, Red. des Oxims **136**, Einw. v. $ClCO_2C_2H_5$ 163, Methylierung 166, Semicarbazon u. Oxalat dess. 170, Einw. von Phenylhydrazin 171, v. HNO_2: Nitrosoverb. u. Oxim ders. 181, v. Amylnitrit usw.: Diisonitrosoverb. u. Nitrosamin ders. 184, 185; Benzal- u. Hydrochlorbenzalverb. 189; s. a. **418**, 258.

$C_8H_{16}O_2N_2$ Isopropylisobutyrylharnstoff, Odenwald **418**, 336.

$C_8H_{17}ON$ Vinyldiacetonalkamin (α- u. β-), Benzoylverb, („Tropein") u. Salze ders., Harries **417**, 172ff. Methylierung mit CH_2O 178, Einw. v. HNO_2. Nitrosamin 187, 188.

8 IV

$C_8H_7O_6NS$ o-Nitrophenacyl-ω-sulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 255.

$C_8H_9O_8NS_2$ p-Nitrobenzylmethionsäure, Äthylanilid (Nitrobenzylmethionid), Schroeter **418**, 232.

C_9-Gruppe.

C_9H_{12} Hemellithol (1,2,3-Trimethylbenzol), Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 116, 117.

Isopropylbenzol (Cumol), phys. Eig., v. Auwers **419**, 106.

Mesitylen, phys. Eig., v. Auwers **419**, 118.

o-, m- u. p-Methyläthylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 109, 110.

Propylbenzol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 106.

Pseudocumol, Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 118.

Digitized by Google

C_9H_{16} 1,2,5-Trimethylcyclohexen-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 105.

C_9H_{18} 1,1,3-Trimethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 89, 109.
1,2,5- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 104.
1,3,5- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 102.

9II

C_9H_8O 1-Methylcumaron, Claisen 418, 84.

C_9H_9N m-Äthylbenzonitril (1-Äthyl-3-cyanbenzol), Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 85, 87.

$C_9H_{10}O$ o-Allylphenol, Konstit., Claisen 418, 71, 77, Darst. a. d. Allyläther 79, a. — -carbonsäuren 80, Phenylcarbaminat, Methyläther 82, Acetat 83, Umlag. in Propenylphenol 86, Red. 88, Allyläther 90, Nitrosierung 99.
1-Äthyl-2-benzaldehyd, Darst., Mayer-English 417, 62, 63, 73, 74, Kond. mit o-nitrophenylessigs. Na 65, 79.
1- — -3- —, Darst., Mayer-English 417, 88.
Phenolallyläther, Darst., Claisen 418, 78, Umlag. in C-Allyl- 79.
o-Propenylphenol (o-Anol), Claisen 418, 86, Methyläther 87.

$C_9H_{10}O_2$ o-Äthyl-benzoesäure, elektrolyt. Red. z. — -benzylalkohol, Mayer-English 417, 69, Darst. d. Aldehyds mit Ca-Formiat 73.
m- — -, Darst., Red. z. — -benzylalkohol, Mayer-English 417, 87.

$C_9H_{11}Br$ o-Äthylbenzylbromid(1-Äthyl-2-brommethylbenzol), Darst. u. Einw. v. KCN, Mayer-English 417, 71, v. Hexamethylentetramin 63, 74.
m- — (1- — -3- —), Darst., Einw. v. KCN, Mayer-English 417, 87.

$C_9H_{12}O$ o-Äthylbenzylalkohol (1-Äthyl-2-oxymethylbenzol), Darst. a. d. Benzoesäure, Mayer-English 417, 69, Einw. v. HBr 71, Oxyd. z. Aldehyd 74.
m- —, Darst. a. d. Benzoesäure, Mayer-English 417, 87, Einw. v. HBr, Oxyd. z. Aldehyd 88.
o-Propylphenol, Claisen 418, 88, 90.

$C_9H_{14}O$ Pulegenon (Δ^3-Methylisopropylcyclopentenon-2), Bildg. aus Menthon, Wallach 418, 36ff., 49, Semicarb., Red. 50.
1,1,3-Trimethylcyclohexen-2-on-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 110.

$C_9H_{16}O$ Butyrylcyclopentan, u. Oxim, Semicarb., Meerwein 419, 160.
Cyclohexanol-allyläther, Darst., Umlag.-Vers., Claisen 418, 73, 97.
Dihydrocampherphoron, aus Pulegenon, Wallach 418, 50.

Digitized by Google

Propionylcyclohexanon, u. Oxim, u. Semicarb., Meerwein 419, 167.
1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 111.
1,2,5- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 103, Semicarb. 104.

$C_9H_{16}O_2$ 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure, Meerwein 419, 168.
1,1-Propylcyclopentancarbonsäure, Meerwein 419, 165.

$C_9H_{17}Cl$ 1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-5, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 101.

$C_9H_{18}O$ 1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 103.

$C_9H_{18}O_2$ Äthylpentamethylenglykol, Meerwein 419, 165, H_2O-Absp. 166, 167.
Methyldipropylessigsäure, Meerwein 419, 142.
Propyltetramethylenglykol, H_2O-Absp., Meerwein 419, 159, 160.

$C_9H_{20}N_2$ p-Aminotetramethylpiperidin, Darst., Harries 417, 118, 119, HCl-, HBr-Verb. 120, Acetylverb. u. Acetat ders. 121, 120, Einw. v. HNO_2 121, v. CS_2: Thiocarbaminsäure u. — -Salz 122, Di- — -thioharnstoff 123, 124.

9III

$C_9H_8OCl_2$ o-, p-Dichlor-o-allylphenol, Claisen 418, 58.

$C_9H_9O_2N$ p-Nitroso-o-allylphenol (Allylchinonmonoxim), Claisen 418, 99, Red. 100.

$C_9H_9O_3N$ Verb. (?) a. o-Äthylbenzaldehyd u. o-nitrophenylessigs. Na, Mayer-English 417, 65, 79.

$C_9H_9O_4N$ Lutidindicarbonsäure, Äthylester a. Dihydro-ester + NH_2OH . HCl, Skraup 419, 57, a. Isopropyl- u. a. Benzyl-dihydroester + NH_2OH . HCl 10, 59, 61, Pikrat 60.

$C_9H_{10}N_2S$ p-Rhodandimethylanilin, a. Dimethylanilin u. Rhodan, Söderbäck 419, 275.

$C_9H_{11}ON$ p-Amino-o-allylphenol, Claisen 418, 100, 111, Umlag. in Propenylverb. 111; Acetylverb.: 102, 107, Äthyläther ders. (o-Allylphenacetin) 108, Umlag. in 1-Methyl-4-acetaminocumaran 108, Allyläther 112.
p-Aminophenolallyläther, Claisen 418, 109, Umlag. in C-Allyl. 111, Acetylverb. u. Umlag. ders. 106, 107.
p-Amino-o-propenylphenol, Claisen 418, 111.
1-Methyl-4-aminocumaran, Acetylverb., Claisen 418, 105, 108.

$C_9H_{11}O_4N$ Dihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup 419, 57, desgl. v. CH_3MgJ 64.

Digitized by Google

$C_9H_{12}O_6S_2$ Methylbenzylmethionsäure, Äthylanilid („Methylbenzylmethionid"), Schroeter 418, 235.

$C_9H_{15}O_3N$ Carboxyvinyldiacetonamin, Äthylester: Harries 417, 163, Oxim u. Red. dess. 164.

$C_9H_{16}N_2S$ α, p-Trimethylpiperidin-eso-thioharnstoff, Konstit., Verh., Harries 417, 109ff., 144ff.

$C_9H_{17}ON$ N-Methylvinyldiacetonamin, u. HBr-Verb., Oxim (u. Pikrat dess.), Harries 417, 166ff.
Triacetonamin, Di-isonitrosoverb., Harries 417, 117, Red. des Oxims 118, 119, Semicarbazon 171, Einw. v. Amylnitrit usw.: Diisonitrosoverb. 186.

$C_9H_{18}O_2N_2$ p-Aminocarboxytrimethylpiperidin, Äthylester u. Pikrat dess., Harries 417, 164.
p-Trimethylpiperidylcarbaminsäure (α- u. β-), Äthylester, Chlorhydr., Pikrat, Harries 417, 148, 151, Verh. 149, Trimethylpiperidin-Salz 150, 152.

$C_9H_{18}N_2S_2$ Thiocarbaminsäure aus α- u. β-Aminotrimethylpiperidin, — -Salze dieser Basen, Isomerie (α-, a- u. b-Form, β-Form), Verh., Harries 417, 108ff., 138ff.

$C_9H_{19}ON$ N-Methyl-α- u. β-vinyldiacetonalkamin, Benzoylverb. u. Salze ders., Harries 417, 179, 180.
Triacetonalkamin, Harries 417, 121.

$C_9H_{19}ON_3$ p-Trimethylpiperidinharnstoff (α- u. β-), u. HCl-Verb., Harries 417, 156, 160.

9 V

$C_9H_{12}O_2NSCl$ Chlormethylsulfonsäureäthylanilid, Schroeter 418, 245.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{12}$ o, α-Dimethylstyrol, Darst., Red., v. Auwers 419, 113.

$C_{10}H_{14}$ p-Diäthylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 115.
o-, m- u. p-Methylisopropylbenzol (Cymol), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 112—114.
o-, m- u. p-Methylpropylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 111, 112.
Prehnitol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 119.

$C_{10}H_{16}$ Fenchen, Unterss. über die Konstit. d. — -Kohlenwasserstoffe, Qvist 417, 278ff.; —e aus D,l-Fenchylalkohol 278, 296, 300ff., aus Isofenchylalkohol 287, 312ff.
l, α- —, Darst. v. reinem —, Qvist 417, 287, 309, 310, Add. v. H_2O 311, v. Br 321.
d, β- —, Darst., Eig., Qvist 417, 282, 288, 314, Oxyd. 315, Add. v. HCl u. v. H_2O 316, v. Br 317, v. NOCl 289, 317.

Digitized by Google

l-Isofenchylen, Darst., Qvist 417, 290, 318, Oxyd., Add. v. HCl 319, Nitrosochlorid, Nitrosat 320.
β-Pinolen (d-Cyclofenchen), Entstehg., Qvist 417, 280, 285, 286, 290, Darst., Eig. 297, 302, 307. Dibromid 291, 308, 321, Add. v. H_2O 308, v. HCl 309.

$C_{10}H_{18}$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexen-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 109.

$C_{10}H_{20}$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 89, 108.

10II

$C_{10}H_9N$ γ-Methylchinolin (Lepidin), Reinigung, Meisenheimer 420, 221, Kond. m. CH_2O 222.

$C_{10}H_{11}N$ o-Äthylphenylessigsäure-nitril, Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 71.
m- — - —, Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 87.

$C_{10}H_{12}O$ o-Allylphenolmethyläther (o-Esdragol), Claisen 418, 82, Umlag. in o-Anethol 87.
o-Anethol, Claisen 418, 87.
p-Äthylacetophenon, phys. Eig., v. Auwers 419, 116.
Phenylvinyläther, Einw. v. Hg-Acetat, Manchot 417, 102, 104.

$C_{10}H_{12}O_2$ o-Äthylphenylessigsäure, Synth., Mayer-English 417, 62, Darst. 72, Äthylester 73, Kond. m. o-Nitrobenzaldehyd 65, 80.
m- —, Synth., Mayer-English 417, 66, Darst. 87, Kond. d. K-Salzes m. o-Nitrobenzaldehyd 67, 88.
o-Eugenol (o-Allylguajacol), Bildg. a. Allyläther-guajacolcarbonsäure, Claisen 418, 116.
p- — (p- —), Synthese aus Guajacol, Claisen 418, 113ff., 115, 120.

$C_{10}H_{12}O_3$ 3-Propylsalicylsäure, u. Acetylverb. u. CO_2-Absp., Claisen 418, 89.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 128.
m-Tolyläthylcarbinol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 111.

$C_{10}H_{14}O_3$ Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 64, 65.

$C_{10}H_{14}O_4$ Dehydroisofenchosäure, Konstit., Bildg. v. d-, l- u. d,l- —, Toivonen 419, 177ff., Darst. 189, d- — 194, d-Mono- u. Diäthylester 196, l- — u. Mono- u. Di-äthylester 197, d,l- — u. Mono- u. Di-äthylester 198, 199, Verh. 199ff., Add. v. HBr 180, 201, Oxyd. m. alkal. $KMnO_4$ 181ff., 202.

$C_{10}H_{16}O$ β-Dihydroeucarvon, Add. v. Br u. Verh. d. Dibromids geg. Alkali, Wallach 418, 53.

$C_{10}H_{16}O_2$ α-Cyclogeraniumsäure, Bildg. aus β-Dihydroeucarvon-dibromid, Wallach 418, 56, 58, Red. 57.

Digitized by Google

Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 62, Oxyd. 63.
Verb. (α-) aus 2,4-Dibrommenthon-3 + Alkali (= Diosphenol, Buccocampher), Einw. v. Br: Mono- u. Dibromid u. Abbau in Pulegenon, Wallach 418, 37ff.
Verb. (β-) aus 2,4-Dibrommenthon-3 + Alkali, Einw. v. Br usw. wie oben, Wallach 418, 37ff.
Verb. (neutral) aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 66.

$C_{10}H_{16}O_3$ Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 64, Oxyd. 65.

$C_{10}H_{16}Br_2$ l,α-Fenchendibromid, Konstit., Qvist 417, 291, Darst. 308, 321, Red. 322.
d,β- —, Qvist 417, 317.

$C_{10}H_{18}O$ Fenchylalkohol, D,l-, L,d-u. rac. Oxalat u. Spaltg. in reine —e, Qvist 417, 294, 296; Überf. v. D,l- — in Fenchene 278, 296, 300ff.
l-iso- —, Bildg. aus d-Cyclofenchen, Qvist 417, 308, aus l,α-Fenchen 311, aus d,β-Fenchen 316; Phthalsäureester 312; Überf. in Fenchene 287, 313ff.; Chlorid 313.
Menthon, Umwandl. in Pulegenon, Wallach 418, 36ff., 49.

$C_{10}H_{18}O_2$ 2,3,4,5-Tetramethyl-Δ^1-hexensäure (-5), u. Umw. in d. isom. Decalacton, Willstätter u. Hatt 418, 159, Red. 160.
2,3,4,5-Tetramethyl-3-oxyhexansäure(-5)-lacton, Willstätter u. Hatt 418, 158, 159.
1,3,3-Trimethylcyclohexancarbonsäure-2, Wallach 418, 57.

$C_{10}H_{18}O_5$ Säure ($C_{10}H_{18}O_5 + H_2O$) aus dem Dibromid aus Buccocampher $C_{10}H_{16}O_2$, u. Ag-Salz, Wallach 418, 47.

$C_{10}H_{19}Cl$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexylchlorid-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 107.

$C_{10}H_{20}O$ Äthyltertiärheptylketon (3,3-Diäthyl-4-ketohexan), u. Oxyd., Meerwein 419, 153.
Menthol, Rotationsdispersion der — -Ester (s. d.) einiger Ketosäuren, Kägi 420, 33ff.; Titration einiger — -Ester v. Ketonsäuren mit Brom 83.
1,1,1-Methyldipropylaceton, Meerwein 419, 140, 142, Semicarb. 141.
n-Propyltertiärhexylketon (4,4-Dimethyl-5-keto-octan), Meerwein 419, 140, 144, Semicarb. 143.
1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 106.

$C_{10}H_{20}O_2$ 2,3,4,5-Tetramethylhexansäure(-5), u. Ag-Salz, Willstätter u. Hatt 418, 160.

$C_{10}H_{22}O_2$ as-Dimethyl-di-n-propylglykol, Darst., Meerwein 419, 136, Pinak.-Umlag. 127, 139.
Tetraäthylglykol, H_2O-Absp., Pinakolin-Umlag., Meerwein 419, 149, 153, Darst. 151.

Digitized by Google

10 III

$C_{10}H_8O_3Cl_2$ 3,5-Dichlor-2-allyloxybenzoesäure, u. Methylester u. CO_2-Absp., Claisen 418, 85.

$C_{10}H_{11}O_4N$ Kollidindicarbonsäure, aus Dihydro-ester + $NH_2OH \cdot HCl$, Skraup 419, 4, 51, desgl. mit CrO_3 62, aus Äthylidenbisacetessigester 8, 54.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ 4-Äthylidenbis-3-methyl-5-isoxazolon, aus Dihydrokollidindicarbonester + $NH_2OH \cdot HCl$, Skraup 419, 4, 52, 54.

$C_{10}H_{13}O_4N$ Dihydrokollidindicarbonsäure, Äthylester: Einw. v. $NH_2OH \cdot HCl$, Skraup 419, 4ff., 49, Einw. v. Oxyd.-Mitteln 5, 62, v. CH_3MgJ (Konstit.) 12, 64.

$C_{10}H_{14}O_2Br_2$ Dibromid aus d. Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (Buccocampher) aus 2,4-Dibrommenthon-3, Darst., Verh., Umw. in Pulegenon, Wallach 418, 44ff., Konstit. 51.

$C_{10}H_{15}OBr_3$ Tribromid aus β-Dihydroeucarvon, Wallach 418, 58.

$C_{10}H_{15}O_2Br$ Monobromid (Smp. 77—78°) aus der Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (Buccocampher) aus 2,4-Dibrommenthon-3, Darst., Konstit., Verh., Wallach 418, 38ff.
isom. Monobromid (Smp. 100—101°) aus d. Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (wie oben), Wallach 418, 42.

$C_{10}H_{15}O_4Br$ β-Bromisofenchosäure, Toivonen 419, 180, 201, 202.

$C_{10}H_{16}OBr_2$ 1,3-Dibrom-1,4,4-trimethylcycloheptanon-2 (Dibromid aus Tetrahydroeucarvon), Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 59ff., gegen Na-methylat 66ff.
1,7- — -1,4,4- — -2 (β-Dihydroeucarvon-dibromid), Darst., Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 54ff., Einw. v. Br 58.

$C_{10}H_{20}O_2N_2$ Isobutylisovalerylharnstoff, Odenwald 418, 327.

$C_{10}H_{20}N_2S_2$ Thiocarbaminsäure aus p-Aminotetramethylpiperidin, u. Salz dieser Base, Harries 417, 122, Einw. v. J 123.

10 IV

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ 1-Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, Verwendg. zur Reinigung von Carbonylverbb., Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 126, Verbb. m. Methylnonylketon u. m. Brenztraubensäure 129, Verb. m. d. Keton $C_{17}H_{34}O$ a. Phytol 130.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{16}$ 1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol (Äthylpseudocumol), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 119.
1,3,5- — -2- — (Äthylmesitylen), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 120.

$C_{11}H_{20}$ 1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen, u. Ozonspaltg., Meerwein 417, 272ff.
1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten, u. Ozonspaltg., Meerwein 417, 272ff.

Digitized by Google

11II

$C_{11}H_9N$ γ-Vinylchinolin, u. Pikrat, Meisenheimer 420, 227, Pt-Salz, Oxyd. 229, Add. v. C_2H_5OH 233; dimol. — 226, 230, Chlorhydrat, Pt-Salz, Pikrat 232.

$C_{11}H_{12}O_4$ Allylätherguajacolcarbonsäure (2-Allyloxy-3-methoxybenzoesäure) u. Umw. in o-Eugenol, Claisen 418, 115, 117, Methylester u. Umlag. in C-Allyl- u. Überf. in p-Eugenol 115, 117ff.
C-Allylguajacolcarbonsäure (2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzoesäure), u. Methylester, Claisen 418, 117, Umw. in p-Eugenol 115, 120.

$C_{11}H_{13}N$ Benzochinuclidin, Synth., Meisenheimer 420, 219, 222ff., 237, Eig., Pt-Salz, Pikrat, Jodäthylat 238, 239.

$C_{11}H_{14}O$ Acetomesitylen, phys. Eig., v. Auwers 419, 120.

$C_{11}H_{18}O$ 1,2,2,3-Tetramethyl-4-acetyl-Δ^3-cyclopenten, Semicarb., Meerwein 417, 274, Red. 276.
1,2,3,3- — -4- — -Δ^1- —, Meerwein 417, 275.

$C_{11}H_{20}O$ 1,1-Äthylpropionylcyclohexan, Meerwein 419, 167, Oxyd. 168.
2,2-Dipropylcyclopentanon, u. Semicarb., Meerwein 419, 164.
1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan, Meerwein 417, 270, Semicarb., Red. 271.
1,2,2,3- — -4- —, Semicarb., Meerwein 417, 276.

$C_{11}H_{22}O$ Methylnonylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 128, Naphthylhydrazon-4-sulfosäure (Na-Salz) 120, Peroxyd 143.
1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan, Darst., Meerwein 417, 271, H_2O-Absp.: Ringerweiterung usw. 260ff., 272.

$C_{11}H_{22}O_2$ as-Diäthylpentamethylenglykol, Darst., Meerwein 419, 165, Pinak.-Uml. 128, 166.
Methyldi-n-butylessigsäure, Meerwein 419, 148.

$C_{11}H_{24}N_2$ β,p-Aminoisobutyldimethylpiperidin, u. HCl- u. Acetyl-Verb., Harries 417, 129, 130, Einw. v. HNO_2 131.

11III

$C_{11}H_{10}NJ$ γ-Chinolyläthyljodid, u. Jodhydrat, Meisenheimer 420, 224, Pikrat 226.

$C_{11}H_{11}ON$ γ-Chinolyläthanol, Meisenheimer 420, 222, Pikrat 224, Red. 236.

$C_{11}H_{13}ON$ 2-Isobutylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 77, Spaltg. durch HCl 88.
2-Tertiärbutylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 77, Spaltg. durch HCl 88.

$C_{11}H_{14}NJ$ Tetrahydro-γ-chinolyläthyljodid, Jodhydrat, Umw. in Benzochinuclidin 420, 237.

Digitized by Google

$C_{11}H_{15}ON$ p-Amino-o-allylphenetol, Acetylverb. (= o-Allylphenacetin), Claisen 418, 108.
Tetrahydro-γ-chinolyläthanol, Meisenheimer 420, 236.

$C_{11}H_{21}ON$ Valerdiacetonamin, Red. zu cis- u. trans-Alkamin, Harries 417, 126; Oxim u. HCl-Verbb. u. Red. dess. 128, 129.

$C_{11}H_{23}ON$ Valerdiacetonalkamin, cis- u. trans-Form, Harries 417, 126, 127, 131.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{16}$ Phenylcyclohexan, Meerwein 419, 171.

12II

$C_{12}H_{14}O$ o-Allylphenolallyläther, Claisen 418, 90, Umlag. in C-Allyl- 91.
o,o-Diallylphenol, u. Phenylcarbaminat, Claisen 418, 91, Red. 92, Allyläther 95, Nitrosierung 102.
o,p- —, Claisen 418, 93.

$C_{12}H_{18}O$ o,o-Dipropylphenol, Claisen 418, 92, Phenylcarbaminat 93.
o,p- —, u. Phenylcarbaminat, Claisen 418, 94.

$C_{12}H_{20}N_4$ Verbindung aus 3,5-Dimethylpyrazol u. C_2H_5ONa, Wolff u. Thielepape 420, 283.

$C_{12}H_{22}O$ 2,2-Dipropylcyclohexanon, Meerwein 419, 161, 163, Semicarb. 162, Oxyd. 163.
1,1-Propylbutyrylcyclopentan, Meerwein 419, 161, 164, Semicarb. 162, Oxyd. 165.

$C_{12}H_{24}O$ n-Butyltertiärheptylketon (5,5-Dimethyl-6-ketodekan), Meerwein 419, 148, Oxyd. 149.
1,1,1-Methyldi-n-butylaceton, u. Semicarb., Meerwein 419, 146, Oxyd. 148.

$C_{12}H_{24}O_2$ as-Di-n-propyltetramethylenglykol, Darst., Meerwein 419, 159, Pinak.-Uml. 128, 160.

$C_{12}H_{26}O_2$ as-Dimethyldi-n-butylglykol, Darst., Meerwein 419, 144, Pinak.-Umlag. 127, 146.

12III

$C_{12}H_{10}O_2S_2$ p-Oxyphenyldisulfid, Söderbäck 419, 281.

$C_{12}H_{10}O_3N_4$ p-Nitrophenylazohydroxyanilid, Darst., Verh., Bamberger 420, 158.

$C_{12}H_{11}ON_3$ Phenylazohydroxyanilid, Verh., Bamberger 420, 153, Einw. v. SO_2 156; Bildg. 167.

$C_{12}H_{12}ON_4$ Phenylazohydroxy-p-aminoanilid, Verh., Bamberger 420, 152.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$ p-Aminophenyldisulfid, Söderbäck 419, 274.

$C_{12}H_{13}O_2N$ p-Nitroso-o,o-diallylphenol (Diallylchinonmonoxim), Claisen 418, 102, Red. 103.

$C_{12}H_{15}ON$ p-Amino-o-allylphenolallyläther, Acetylverb. u. Umlag. ders. in C-Allyl-, Claisen 418, 112.

Digitized by Google

p- — -o,o-diallylphenol, Claisen **418**, 113, Acetylverb. 112.

$C_{12}H_{17}O_4N$ Isopropyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup **419**, 10, 59.

12 IV

$C_{12}H_8O_2NCl$ 1-Chlorindophenol, Heller **418**, 270, Einw. von Anilin 271.

$C_{12}H_{10}ON_3Br$ p-Bromphenylazohydroxyanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 164.
Phenylazohydroxy-p-bromanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 163, 169.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Kond. m. Phthalsäureester, Wislicenus u. Neber **418**, 274ff., 280.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, Bildg. aus Benzylchlorid + C_6H_6 mit Ag-Methionat od. -Sulfat als Katalys., Schroeter **418**, 165, 198, 199.

13 II

$C_{13}H_{18}O_3$ 3,5-Dipropylsalicylsäure u. CO_2-Absp., Claisen **418**, 94.

$C_{13}H_{20}N_2$ β,p-Aminophenyldimethylpiperidin, u. HBr-Verb., Harries **417**, 133, 134.

13 III

$C_{13}H_9ON$ 2-Phenylbenzoxazol, Darst., Eig., Skraup **419**, 80, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_{11}ON$ p-Tolylchinonimid, Heller **418**, 264, Einw. v. Anilinen 265, 267, Spaltg. m. HCl 266.

$C_{13}H_{11}O_3N$ 1,1-Methoxyindophenol, Heller **418**, 269, Einw. v. Anilin 270.

$C_{13}H_{12}O_6S_2$ Methionsäurediphenylester („Methionol"), Darst., Verh., Schroeter **418**, 167, 168, 173, 204, Ag-Salz 206, Einw. v. Br 207, v. NH_3 u. $NH_2 . C_2H_5$ 211ff., Alkylierung (Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Methyläthyl-) 224ff., Benzoylverb. 235, Spaltg. v. Alkyl- u. Acyl- — 179, 248, 250.

$C_{13}H_{13}ON$ p-Oxy-p'-methylphenylamin, Darst., Oxyd., Heller **418**, 264.

$C_{13}H_{13}ON_3$ Phenylazohydroxy-p-toluid, Verh., Bamberger **420**, 161, Bildg. 168.
p-Tolylazohydrooxyanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 160, 168.

$C_{13}H_{15}ON$ γ-Chinolyläthyläther, u. Pikrat, Meisenheimer **420**, 233, Pt-Salz 235.
2-Cyclohexylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 79, Spaltg. durch HCl 88.

Digitized by Google

$C_{13}H_{17}ON$ Benzaldiacetonamin, Nitrophenylhydrazon, Harries 417, 172.
2-n-Hexylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 78, Spaltg. durch HCl 88.

$C_{13}H_{21}O_2N$ Cyanessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 55.

13IV

$C_{13}H_8ONCl$ 2-p-Chlorphenylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 84, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_8ONBr$ 2-p-Bromphenylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 85, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_{12}ON_3Br$ p-Bromphenylazohydroxy-p-toluidid, Darst., Verh., Bamberger 420, 166.
p-Tolylazohydroxy-p-bromanilid, Darst., Verh., Bamberger 420, 165.

$C_{13}H_{12}O_8N_4S_2$ Methionsäure-p-nitranilid, Schroeter 418, 222.

$C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$ Methionsäureanilid, u. Na- u. Ba-Salz, Schroeter 418, 218, Acetyl- u. Benzoylverb. 219.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Phenanthren, Einw. v. Cl in CS_2, Sandqvist 417, 18, 30.

14II

$C_{14}H_8Cl_2$ 9,10-Dichloranthracen (aus Phenanthren + Cl_2), Sandqvist 417, 20, 31.

$C_{14}H_9Cl$ 10-Chlorphenanthren, Sandqvist 417, 20, 32, Sulfonierung 33.

$C_{14}H_{10}O$ Anthranol und Anthron, Alkylierung, Meyer-Schlösser 420, 120ff., Einw. v. Dimethylsulfat 128, v. CH_3J 130, v. Diäthylsulfat 131, v. C_2H_5J 132.

$C_{14}H_{10}O_2$ α-Oxyanthron und α-Oxyanthranol, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 114, 118, Diacetat 119.

$C_{14}H_{10}O_3$ 1-Oxy-9-oxanthron und 1-Oxyanthrahydrochinon, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 115, 120, 121.

$C_{14}H_{10}O_4$ 1,4-Dioxy-oxanthron („Chinizarinhydrür") und 1,4-Dioxyanthrahydrochinon, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 116, 122, 123.

$C_{14}H_{10}O_5$ 1,2,4-Trioxyanthrahydrochinon und 1,4-Diketo-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydroanthrahydrochinon (Leukochinizarin I) = Enol- u. Ketoform des Leukopurpurins, Meyer-Sander 420, 117, 124.

$C_{14}H_{10}Cl_2$ 9,10-Phenanthrendichlorid, Sandqvist 417, 20, 32.

$C_{14}H_{24}O_3$ Acetessigsäure-menthylester, Semicarbazon, Kägi 420, 66.

$C_{14}H_{30}O$ Diheptyläther, Darst., Schroeter 418, 201.

Digitized by Google

14 III

$C_{14}H_9O_2Br$ 1-Oxy-9-bromanthron, Meyer-Sander **420**, 119.

$C_{14}H_9N_3S_2$ Dirhodandiphenylamin, a. Diphenylamin u. Rhodan, Söderbäck **419**, 277.

$C_{14}H_{10}O_3S$ Phenanthren-3-sulfosäure, Bromierung des K-Salzes, Sandqvist **417**, 2, 4.

$C_{14}H_{11}ON$ 2-Benzylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 79, Spaltg. durch HCl 89.
2-p-Tolylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 82, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{14}H_{11}O_2N$ 2-p-Anisylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 83, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{14}H_{14}O_6S_2$ Methylmethionsäurediphenylester (Methylmethionol), Schroeter **418**, 224.

$C_{14}H_{16}ON_4$ Phenylazohydroxy-p-dimethylaminoanilid, Verh., Bamberger **420**, 147, Vers. d. Methylierung 149.

14 IV

$C_{14}H_9O_3SCl$ I. 10-Chlor-phenanthren-3- od. -6-sulfosäure, Sandqvist **417**, 17ff., 20, 33, Anisotropie u. Viscosität der wäßr. Lösg. 21, Salze 23ff., Methyl- u. Äthylester 26, Chlorid (Darst. a. d. Chlorid der 10-Bromverb.) 17, 27, Amid, Anilid 29.

$C_{14}H_9O_3SBr$ I. 10-Brom- — -3- od. -6- —, Einw. v. PCl_5 a. d. Chlorid, Sandqvist **417**, 17, 27.
II. 10- — - — -3- od. -6- —, Sandqvist **417**, 1ff., 5, Salze 8ff., Methyl-, Äthylester 11, 12, Chlorid 13, Amid, Anilid 14.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{32}$ Paraffin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 138.

15 II

$C_{15}H_{10}O$ Methylenanthrachinon (Anthrachinonmethid), Meyer **420**, 134, Dibromid 136.

$C_{15}H_{12}O$ Anthranol-methyläther, Meyer-Schlösser **420**, 128.

$C_{15}H_{13}N$ N-Methylmesoanthramin, u. Chlorhydrat, Meyer-Schlösser **420**, 133.

$C_{15}H_{18}O$ o,o-Diallylphenolallyläther, Claisen **418**, 95, Umlag. in C-Allyl- 96.
o,o,p-Triallylphenol, Claisen **418**, 96, Red. 97.

$C_{15}H_{24}O$ o,o,p-Tripropylphenol, Claisen **418**, 97.

15 III

$C_{15}H_{10}OBr_2$ 10-Brommethyl-10-bromanthron, Meyer-Schlösser **420**, 131.

Digitized by Google

$C_{15}H_{11}ON$ 2-Styrylbenzoxazol (?), Darst., Skraup 419, 85, Spaltg. durch HCl 47, 88.

$C_{15}H_{11}OCl$ 10-Chloranthranol-methyläther, Meyer-Schlösser 420, 129.

$C_{15}H_{11}OBr$ 10-Bromanthranol-methyläther, Meyer-Schlösser 420, 129.

$C_{15}H_{13}O_4N$ γ-Phenyllutidindicarbonsäure, Äthylester (u. Pikrat dess.) a. Dihydro-ester + NH_2OH . HCl, Skraup 419, 59.

$C_{15}H_{15}O_4N$ γ-Phenyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup 419, 58.

$C_{15}H_{16}O_6S_2$ Äthylmethionsäurediphenylester (Äthylmethionol), Schroeter 418, 225.
Dimethylmethionsäurediphenylester (Dimethylmethionol), Schroeter 418, 225, Spaltg. durch Alkali 179, 249.
(o-, m- u. p-)Kresomethionol (Kresionol, Methionsäurekresylester), Schroeter 418, 208, Mono- u. Di-methyl-Verb. 226, Benzoylverbb. 236.

$C_{15}H_{23}ON_3$ p-Trimethylpiperidinphenylharnstoff (α- u. β-), Harries 417, 154, 158.

$C_{15}H_{23}N_3S$ p-Trimethylpiperidinphenylthioharnstoff (α- u. β-), Harries 417, 154, 160.

15 IV

$C_{15}H_{15}O_4NS$ p-Toluolsulfomethylanthranilsäure, u. Chlorid, Schroeter 418, 239.

$C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$ Methionsäure-anilid-äthylanilid, Schroeter 418, 221.
— -methylanilid, Schroeter 418, 220.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O$ Anthranoläthyläther, Meyer-Schlösser 420, 131.
10-Dimethylanthron, Meyer-Schlösser 420, 131.
10-Methylanthranol-methyläther, Meyer-Schlösser 420, 130.

$C_{16}H_{16}O_2$ α,α-Diphenylbuttersäure, Meerwein 419, 158.

$C_{16}H_{18}O$ Di-β-phenäthyläther, Darst., Schroeter 418, 202.

$C_{16}H_{26}O_4$ Diacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 46, 71.

$C_{16}H_{28}O_3$ Äthylacetessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 62.

$C_{16}H_{30}O_2$ Pinakon aus 1,1-Methylacetylcyclopentan, Meerwein 417, 267.

$C_{16}H_{32}O_2$ Säure aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 135, 144, Ag-Salz, Amid 147.

16 III

$C_{16}H_{11}O_2N$ α-Naphtholindophenol, Heller 418, 262, 268, Einw. v. Anilin 269.

Digitized by Google

$C_{16}H_{15}ON$ 2-Dimethylaminoanthron, Darst., Weitz **418**, 29, Kond. m. Benzaldehyd 30.

$C_{16}H_{17}O_4N$ Benzyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. von NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup **419**, 10, 60.

$C_{16}H_{18}O_6S_2$ Äthylmethylmethionsäurediphenylester (Äthylmethylmethionol), Schroeter **418**, 226.
Methyl-(o-, m- u. p-)kresomethionol (Methylkresionol), Schroeter **418**, 226.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{34}$ Olefin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 138, Ozonspaltg. 145.

$C_{17}H_{36}$ Paraffin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 138.

17 II

$C_{17}H_{14}O_2$ 7- od. 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure, Darst., Konstit., Mayer-English **417**, 67, 68, 89, 92, Vers. d. CO_2-Absp. 91, Oxyd. 92.

$C_{17}H_{16}O_3$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure, Mayer-English **417**, 82.
α-(m- —)-β-(o- —)- —, Mayer-English **417**, 67, 89.
Diphenylmethylacetessigsäure, Äthylester, Kägi **420**, 64, Menthylester (Darst. u. opt. Verh.) 36, 65ff.

$C_{17}H_{18}O$ 1,1,1-Diphenyläthylaceton, u. Semicarb., Meerwein **419**, 157, Oxyd. u. Spaltg. 158.

$C_{17}H_{20}O_2$ 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol, Darst., Meerwein **419**, 156, Pinak.-Uml. 154, 157.

$C_{17}H_{30}O_3$ Isopropylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 63.

$C_{17}H_{34}O$ Keton aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **419**, 125, Reinig. m. Naphthylhydrazin-4-sulfosäure 130, m. Semicarbazid 134, Eig. 136, Red. 137, Oxyd. 138, 143, Einw. v. Ozon (Peroxyd) 140.

$C_{17}H_{36}O$ Alkohol aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 137.

17 III

$C_{17}H_{11}ON$ 2-α-Naphthylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 83, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{17}H_{15}O_4N$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure, Mayer-English **417**, 65, 80, Red. 81.
α-(m- —)-β-(o- —)- —, Mayer-English **417**, 67, 88, Red. 89.

$C_{17}H_{17}O_2N$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-aminophenyl)-acrylsäure, u. Vers. d. Phenanthrenbildg., Mayer-English **417**, 81.

Digitized by Google

α-(m- —)-β-(o- —)- —, u. Diazotierg. (Phenanthrenbildg.), Mayer-English 417, 67, 68, 89.

$C_{17}H_{20}O_6S_2$ Dimethyl-(o-, m- u. p-)kresomethionol (Dimethylkresionol), Schroeter 418, 226, Spaltg. durch Alkali 249.

$C_{17}H_{34}ON_4$ sym. Di-p-trimethylpiperidinharnstoff (α- u. β-), HCl-Verb., Harries 417, 157, 162.

$C_{17}H_{34}N_4S$ Di-p-trimethylpiperidylthioharnstoff, isomere Formen, Harries 417, 110ff., α,a-Form (u. HCl-, HJ-Verb.) 139, α,b-Form u. HCl-Verb. 141, 147, β-Form 143.

17 IV

$C_{17}H_{18}O_6N_2S_2$ Methionylphenylglykokoll, Diäthylester, Schroeter 418, 216.

$C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ Methionsäureäthylanilid = „Methionid", Verb., Umsetz., Schroeter 418, 170, 173ff., C-Methyl-Verb. 228, C-Äthyl- 230, desgl. Allyl- 231, desgl. Benzyl- 232, p-Nitrobenzyl-, Dimethyl- 233, Methyläthyl-, Methylallyl- 234, Methylbenzyl- 235; C-Acylverbb. (Formyl, Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Nitrobenzoyl, p-Toluolsulfomethylanthranoyl, Acetylsalicyl, Carboxäthyl, Äthoxalyl) 236—242; Cl-, Br-, J-, Di-Cl-Verb. 243, 244; Spaltg. v. Alkyl- u. Acylmethioniden durch Alkali u. Säuren 179, 181, 248, 250ff.

$C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$ Methionsäurephenetidid, u. Di-N-methyl-, -äthyl- u. -acetylverb., Schroeter 418, 221, C-Methyl-di-N-äthylverb. 229, desgl. C-Äthyl- — — 231.

17 V

$C_{17}H_{20}O_4N_2S_2Cl_2$ Dichlormethionid, Schroeter 418, 244.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Cl$ Chlormethionid, Schroeter 418, 243, Spaltg. 245.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Br$ Brommethionid, Schroeter 418, 243.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2J$ Jodmethionid, Schroeter 418, 244.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}O$ 10-Äthylanthranol-äthyläther, Meyer-Schlösser 420, 132.

$C_{18}H_{30}O_5$ Acetbernsteinsäure-äthyl-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 35, 77ff.

$C_{18}H_{32}O_3$ Diäthylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 62.

18 III

$C_{18}H_{14}ON_2$ 3-Phenylaminoindophenol, Heller 418, 273.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ Di-(p-oxyanilino-)chinon, Heller 418, 266.

$C_{18}H_{16}ON_2$ p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin (p-Oxy-p-anilinodiphenylamin), Darst., Heller 418, 272, Oxyd. 273.

Digitized by Google

18 IV

$C_{18}H_{22}O_5N_2S_2$ Formylmethionid, Schroeter 418, 236, Cu-Salz 237, Spaltg. durch HCl 182, 252.

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$ Methylmethionid, Schroeter 418, 228.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{20}O$ 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan, Meerwein 419, 169, Spaltg. durch Alkali 171.

$C_{19}H_{22}O_2$ as-Diphenylpentamethylenglykol, Zerfall durch Hitze od. Alkali, Meerwein 419, 169, Umlag. in α- u. β-Pinakolin 170.

$C_{19}H_{24}O_2$ Phenylpropiolsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 55.

$C_{19}H_{26}O_3$ Benzoylessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 47, 74, Semicarbazon 73.

$C_{19}H_{38}O$ Methylstearylketon, Phenylhydrazon - m - carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 128.

19 III

$C_{19}H_{16}O_4N_2$ Di-(p-oxyanilino-)toluchinon, Heller 418, 267.

$C_{19}H_{38}N_4S$ Di-p-tetramethylpiperidylthioharnstoff, Harries 417, 123, 124.

19 IV

$C_{19}H_{24}O_5N_2S_2$ Acetylmethionid, Schroeter 418, 237.

$C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$ Äthylmethionid, Schroeter 418, 231.
Dimethylmethionid, Schroeter 418, 233, Spaltg. durch Alkali 248.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{40}O$ Phytol, Konstit., Unters. d. Oxyd.-Produkte, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 121ff., Überozonisation 139; Keton $C_{17}H_{34}O$ (s. d.) 125, 130, 134, 136, 138; Alkohol $C_{17}H_{36}O$ 137, Olefin $C_{17}H_{34}$ 138; Paraffin $C_{17}H_{36}$ 138; Säure $C_{16}H_{32}O_2$ (?) 135, 144ff.

20 III

$C_{20}H_{13}N_3S_2$ Dirhodantriphenylamin, a. Triphenylamin u. Rhodan, Söderbäck 419, 278.

$C_{20}H_{16}O_7S_2$ Benzoylmethionol, Schroeter 418, 235, Einw. v. Alkali 250.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Chinon-di-p-toluidid, Heller 418, 263.

20 IV

$C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$ Allylmethionid, Schroeter 418, 231, Dibromid 232.

$C_{20}H_{26}O_5N_2S_2$ Propionylmethionid, Schroeter 418, 238.

Digitized by Google

$C_{20}H_{26}O_6N_2S_2$ Carboxäthylmethionid, Schroeter 418, 241, Spaltg. durch Alkali 182, 252.

$C_{26}H_{28}O_4N_2S_2$ Methyläthylmethionid, Schroeter 418, 234.

20 V

$C_{20}H_{26}O_4N_2S_2Br_2$ Dibrompropylmethionid, Schroeter 418, 232.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{12}O_2$ Phthalylfluoren, Wislicenus u. Neber 418, 277, 278, 287, 289, Aufspaltg. 290, Einw. v. Hydrazin 280, 291, Red. 293.

$C_{21}H_{14}O$ Benzalanthron, Verh., Oxyd. m. H_2O_2 + NaOH, Weitz 418, 32, 33.

$C_{21}H_{14}O_2$ Benzalanthronoxyd, Weitz 418, 33.

$C_{21}H_{14}O_3$ Fluorenphthaloylsäure, Wislicenus u. Neber 418, 279, 290, Di-K-Salz 290; Äthylester: α- u. β-Form 275, 282, 285, α-Na-Salz 281, α-Cu-Salz 283, Einw. v. Br a. α- 284; Spaltg. d. Esters 286; Hydrazid 291, Phthalazon 280, 292.

$C_{21}H_{16}O_2$ Fluorenbenzyl-o-carbonsäure, Wislicenus-Neber 418, 280, 293.

$C_{21}H_{28}O_3$ Benzalacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 49, 70, Anlag.-Prod. v. HCl 70.

$C_{21}H_{30}O_3$ Benzylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 44.

21 III

$C_{21}H_{13}O_3Br$ 9-Bromfluorenphthaloylsäure, Äthylester, Wislicenus u. Neber 418, 284.

$C_{21}H_{14}ON_2$ 1-Fluorenylphthalazon, Wislicenus-Neber 418, 292.

21 IV

$C_{21}H_{26}O_7N_2S_2$ Äthoxalylmethionid, Schroeter 418, 242, Spaltg. durch Alkali 182, 252.

$C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$ Methylallylmethionid, u. Dibromid, Schroeter 418, 234.

21 V

$C_{21}H_{28}O_4N_2S_2Br_2$ Methyldibrompropylmethionid, Schroeter 418, 234.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Anilino-α-naphtholindophenol, Heller 418, 269 (2 Isom.).

$C_{22}H_{24}O_2N_4$ Di-(p-dimethylaminoanilino-)chinon, Heller 418, 267.

Digitized by Google

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{15}O_7N_5$ Verb. (?) aus o-Nitrobenzylchlorid u. Hexamethylentetramin, Mayer-English 417, 63, 76.

$C_{23}H_{19}ON$ Benzal-2-dimethylaminoanthron, Weitz 418, 30. Oxyd. 35.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}O_4N_2$ 2-o-Aldehydo-3-m-nitro-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon, Weitz 418, 18.

$C_{24}H_{19}ON_3$ Dianilinochinonphenylimid, Heller 418, 265.

$C_{24}H_{19}O_2N$ 2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon, Konstit., Weitz 418, 2ff., Darst., Eig. 15, Aldehydacetat 17, Nitroverb. 18, Red. 19, Add. v. Br, Iso-oxim 20, Einw. v. Phenylhydr. 21, Isoimid 12, 22, Oxyd. u. Abbau 23ff.

$C_{24}H_{19}O_3N$ Lacton der 2-Oxy-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylhydrindon-2-o-carbonsäure, Weitz 418, 11, 27.

$C_{24}H_{24}O_6N_6$ Tri-(o-nitrobenzyl)-trimethylentriamin, Mayer-English 417, 63, 75, Verseifg. 76; desgl. Tri-p- — 77.

$C_{24}H_{26}ON_2$ o-Aldehydoleukomalachitgrün, Weitz 418, 1, 13, Aldehydacetat 14.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ Bis-1-phenyl-3-methyl-4-äthylpyrazolon, Wolff u. Thielepape 420, 282.

24 IV

$C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$ 1-Chlorindophenoldianilid, u. Oxyd. z. Dianil, Heller 418, 271.

$C_{24}H_{25}O_7N_3S_2$ o-Nitrobenzoylmethionid, Schroeter 418, 239, Spaltg. durch HCl 255.

$C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$ Benzoylmethionid, Schroeter 418, 239, Einw. v. Na + Alkohol 251, Spaltg. durch HCl 254.

$C_{24}H_{27}O_6N_3S_2$ p-Nitrobenzylmethionid, Schroeter 418, 232.

$C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ Benzylmethionid, Schroeter 418, 232.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{30}O_3$ Phenylbenzoylessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 51, 76.

25 III

$C_{25}H_{21}ON_3$ Dianilinochinon-p-tolylimid, Heller 418, 265.

$C_{25}H_{21}O_3N_3$ 9,12-Dianilino-11-methoxyindophenol, Heller 418, 270.

$C_{25}H_{22}O_4N_2S_2$ Methionsäurediphenylamid, Schroeter 418, 222.

$C_{25}H_{30}O_4N_2S_2$ Methylbenzylmethionid, Schroeter 418, 235.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{30}O_3$ Benzalbenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 49.

Digitized by Google

$C_{26}H_{30}O_4$ Dibenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 47, 76.

26 IV

$C_{26}H_{18}O_7N_2S_2$ Acetylsalicylmethionid, Schroeter **418**, 241, Spaltg. durch Alkali 181, 251, Spaltg. durch HCl 255.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{34}O_3$ Diphenylmethylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 36, 65ff.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{34}O_3$ Styrylbenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 75.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{35}O_7N_3S_3$ p-Toluolsulfonmethylanthranylmethionid, Schroeter **418**, 239.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{46}N_4$ Tetra-[p-dimethylaminophenyl-]o-xylol (o-Phthalaldehydgrün-leukobase), Weitz **418**, 1, 12.

Autorenregister.

A.

Akermann (Arthur) u. Rupe, vgl. b. Rupe u. Akermann.

v. Auwers (K.), Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe **419**, 92.

—, Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbindungen **420**, 84.

B.

Bamberger (Eugen), Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide **420**, 137.

Behrend (Robert) und Heyer (George), Über die Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure **418**, 294.

C.

Claisen (L.), Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole. (Zweite Abhandlung).

I. Mono-, Di- und Triallylierung des gewöhnlichen Phenols. Mitbearbeitet von Eisleb (O.) und Kremers (F.) **418**, 69.

II. Nitroso- und Aminoderivate des Monoallyl- und Diallylphenols. Mitbearbeitet von Kremers (F.) **418**, 98.

Digitized by Google

III. Die Allylätherumlagerung bei den Aminophenolen. Mitbearbeitet von Kremers (F.) **418**, 104.

IV. Über eine Synthese des Eugenols. Mitbearbeitet von Kremers (F.) **418**, 113.

E.

English (Frank Albert) u. Mayer, vgl. b. Mayer u. English.

H.

Hammarsten (Harald), Quantitative Versuche über Cannizzaros Reaktion bei der Kondensation des Acetaldehyds mit wäßrigen Alkalien **420**, 262.

Harries (C), Untersuchungen über des cyclischen Acetonbasen **417**, 107.

—, Nachtragsnotiz über die Kondensation des Vinyldiacetonamins mit Benzaldehyden **418**, 258.

Hatt (Daniel) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Hatt.

Heller (Gustav), Über Indophenole und Indamine (II) **418**, 259.

Heyer (George) u. Behrend, vgl. b. Behrend u. Heyer.

K.

Kägi (H.) u. Rupe, vgl. b. Rupe u. Kägi.

Kaufmann (H. P.), Über die Produkte der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen **417**, 34.

M.

Manchot (W.), Über die Konstitution des Einwirkungsprodukts von Acetylen auf Quecksilberchlorid **417**, 93.

—, Die Quecksilberderivate des Äthylens. Nach Versuchen von Klüg (Arthur) **420**, 170.

Mayer (Erwin W.), Willstätter u. Schuppli, vgl. b. Willstätter, Schuppli u. Mayer.

Mayer (Fritz) u. English (Frank Albert), Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese. (Zweite Abhandlung) **417**, 60.

Meerwein (Hans), Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen. (Vierte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen) **417**, 255.

—, Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale. (5. Mitteilung über Pinakolinumlagerung) **419**, 121.

Meisenheimer (Jakob), Über Chinuclidine **420**, 190.

Meyer (Kurt H.), Zur Kenntnis des Anthracens:

VI. Abh.; — u. Sander (Albert), Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone **420**, 113.

VII. Abh.: — u. Schlösser (Hans), die Alkylierung des Anthranols **420**, 126.

VIII. Abh.: —, Über das Methylenanthrachinon **420**, 134.

Müller (Erich), Die Dehydroxydation der Aldehyde. Mechanismus ihrer Oxydation **420**, 241,

N.

Neber (Peter) u. Wislicenus, vgl. b. Wislicenus u. Neber.

O.

Odenwald (Hans), Über die Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide **418**, 316.

P.

Preiß (O.) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Preiß.

Q.

Qvist (Walter), Einige Untersuchungen über die Konstitution der Fenchen-Kohlenwasserstoffe **417**, 278.

Digitized by Google

R.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen:

XI. Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechungen, von Arthur Akermann **420**, 1.

XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren, von Kägi (H.) **420**, 33.

S.

Sander (Albert) u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Sander.

Sandqvist (Håkan), Über II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure **417**, 1.

—, Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren **417**, 17.

Schlösser (Hans) u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Schlösser.

Schroeter (G.), Über Methionsäure und deren Verwendung zu Synthesen **418**, 161.

Schuppli (Otto), Willstätter u. Mayer, vgl. b. Willstätter, Schuppli u. Mayer.

Schürmann (Grete) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Schürmann.

Skraup (Siegfried), Additionsreaktionen und Ringspaltungen einiger heterocyclischer Verbindungen. Ein Beitrag zur Lehre von der Valenzlinienverteilung **419**, 1.

Söderbäck (Erik), Studien über das freie Rhodan **419**, 217.

T.

Thielepape (Ernst) u. Wolff, vgl. b. Wolff u. Thielepape.

Toivonen (N. J.), Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure **419**, 176.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (Abhandlung CXXVI):

I. Abwandlung von Menthon in Pulegenon. Mitbearbeitet von Grote (Emma) **418**, 36.

II. Untersuchungen in der Eucarvonreihe. Mitbearbeitet von Staudacher (Max) **418**, 53.

Weitz (Ernst),

I. Über die Kondensation von ortho-Phthalaldehyd mit Dimethylanilin. (Vierte Mitteilung über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds.) **418**, 1.

II. Über einige Anthronabkömmlinge **418**, 29.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über Chlorophyll. XXV. Über Phytol II. Von Willstätter (Rich.), Schuppli (Otto) u. Mayer (Erwin W.) **418**, 121.

— u. Hatt (Daniel), Einige aliphatische Verbindungen mit zahlreichen Seitenketten **418**, 148.

Wislicenus (Wilhelm) u. Neber (Peter), Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren **418**, 271.

Wolff (Ludwig) u. Thielepape (Ernst), Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat **420**, 275.

Z.

Zincke (Th.), Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen. (Dritte Mitteilung; Zincke (Th.) u. Preiß (O.), Über Salpetersäurederivate gechlorter o-Kresole.) **417**, 191.

—, u. Schürmann (Grete), Über Chlortrioxytoluole aus 6-Nitro-o-kresol und 4-Nitro-o-kresol **417**, 236

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google